

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUÍS FERNANDO ROVEDA

UTILIZAÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO COM ALTO TEOR DE NIQUEL NA CULTURA  
DO MORANGO

CURITIBA

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUÍS FERNANDO ROVEDA

UTILIZAÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO COM ALTO TEOR DE NIQUEL NA CULTURA  
DO MORANGO

Tese apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Francine Lorena Cuquel

Co-orientadores: Prof. Dr. Antonio Carlos Vargas Motta

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2012

## *DEDICO*

*Aos meus pais Pedro e Maria pelo apoio, carinho, confiança e paciência em todas as fases da minha vida.*

*A minha esposa pelo incentivo compreensão e companheirismo incondicionais e as minhas filhas por estarem presentes em minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, esperança, benção e proteção;

Aos meus pais Pedro e Maria, que me ensinaram os primeiros passos com sabedoria, me mostraram o caminho da honestidade, do caráter e da perseverança;

A minha esposa, pela atenção, carinho e paciência nos momentos difíceis e as minhas filhas pela sua simples existência;

Aos meus irmãos, pelo apoio e confiança, principalmente no início;

A família de minha esposa pelo auxílio e carinho em todos os momentos, um agradecimento especial ao pai de minha esposa que dedicou sua vida a família;

Aos professores e orientadores que hoje são colegas de profissão, os quais tenho grande respeito: Francine Lorena Cuquel, Antonio Carlos Vargas Motta e Vander de Freitas Melo, o quais me ensinaram o caminho para a pesquisa;

A Edhna Genar Feliciano Maftum pelo apoio na montagem do trabalho;

A Helaine e Luciane pelas valiosas correções gramaticais;

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação Renata, Marina, Grasi, Mariana, Ana Lúcia, Francelize, Emily, Gustavo, Jéssica, Luciane, Luiz Alberto em nossas reuniões, as quais também deixaram suas marcas neste trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa;

Aos Técnicos de Laboratório de Biogeoquímica e Nutrição de Plantas, Mineralogia e Fertilidade do Solo pelo apoio e auxílio nas análises;

E a todos que de alguma forma auxiliaram na realização do trabalho;

Muito obrigado a todos.

*Há homens que lutam um dia e são bons;  
há outros que lutam um ano e são muito bons;  
há aqueles que lutam muitos anos e são melhores;  
mas há aqueles que lutam a vida toda, esses são  
imprescindíveis.*

*Bertold Brecht*

**RESUMO:** O aumento da produção de resíduos orgânicos, principalmente nos grandes centros urbanos, vem acompanhado por uma demanda cada vez maior da agricultura pela reciclagem de materiais orgânicos. No entanto, muitos destes resíduos não se enquadram na legislação vigente, com relação à concentração de metais pesados, tais como níquel (Ni), tornando restrita sua utilização agrícola. Assim o objetivo foi fornecer informações sobre o uso de um composto orgânico com concentrações de Ni acima do permitido na legislação para o cultivo de morango. O experimento foi realizado em vasos a campo e instalada na Região Metropolitana de Curitiba-PR. O substrato usado foi um Cambissolo, sendo avaliadas seis doses de Ni, aplicadas através de um composto orgânico: 0, 9, 18, 36, 72 e 144 mg kg<sup>-1</sup> Ni do solo. As mesmas doses foram aplicadas via um sal solúvel (cloreto de níquel), totalizando seis doses e duas fontes. O composto orgânico (fonte orgânica) foi formado por lodo industrial compostado com casca de pinus. Após a aplicação das doses foram plantadas mudas de morango cv. Camarosa. Avaliaram-se os efeitos do composto orgânico sobre a produtividade, qualidade dos frutos e composição química (macro e micronutrientes) de folhas, frutos, raiz e coroa, bem como seus efeitos no solo, biodisponibilidade, e acúmulo de Ni em plantas de morango. A aplicação da fonte orgânica com altas concentrações de Ni proporcionou aumentos na produção e peso de frutos, já a fonte mineral ocasionou decréscimos no peso de frutos. Na fonte mineral e na maior dose de Ni houve clorose internerval. A fonte orgânica promoveu incrementos no solo para a matéria orgânica, Ca, SB, CTC, V%, Zn Mn e Fe, e comportamento inverso para Mg, também promoveu aumentos de Ca, Mn e Zn em tecido foliar e Zn em frutos, e nenhuma resposta foi observada para a fonte mineral. As maiores e menores extrações de Ni foram observadas na fonte orgânica pelo ácido nítrico + clorídrico concentrados e nitrato de cálcio, respectivamente. Ambas as fontes proporcionaram aumentos nos teores de Ni nos tecidos, com menores aumentos para fonte orgânica. Os maiores teores foram observados em raiz, seguida de folha + pecíolo, fruto e coroa. Constatou-se correlação positiva entre os teores no solo e as concentrações e o acumulado pela planta. Os resultados indicam que mesmo a fonte orgânica apresentando concentrações acima do máximo permitido pela legislação, não mostrou efeitos tóxicos para a cultura do morango.

**Palavras-chave:** Biodisponibilidade, metais pesados, biossólido, compostagem, micronutrientes.

**ABSTRACT:** Increasing of organic waste production, especially in large urban centers, is accompanied by an increasing on demand from agriculture by recycling organic materials. However, many of these residues do not fit in the current legislation in relation to the concentration of heavy metals such as nickel (Ni), becoming restricted agricultural use. So the goal was to provide information about the use of an organic compound with Ni concentrations above the law allowed for the cultivation of strawberry. The experiment was conducted in pots and field installed in the Metropolitan Region of Curitiba-PR. The substrate used was a Cambisol and evaluated six doses of Ni, applied across an organic compound: 0, 9, 18, 36, 72 and 144 mg kg<sup>-1</sup> Ni soil. The same doses were applied via a soluble salt (nickel chloride), totaling six doses and two sources. The organic compound (organic source) was formed by industrial sludge composted with pine bark. After application of the doses strawberry seedlings were planted cv. Camarosa. We evaluated the effects on yield, fruit quality and chemical composition (macro and micronutrients) of leaves, fruits, roots and crown and its effects on soil, bioavailability, and accumulation of Ni in strawberry plants. The application of organic sources with high concentrations of Ni increased the yield in production and fruit weight, since the mineral source provider decreases the weight of fruit. In mineral source and at the highest dose of Ni was internervial chlorosis. The source organic promoted increases in soil organic matter for Ca, SB, CTC, V%, Zn, Mn and Fe, and Mg for inverse behavior, also promoted increases in Ca, Mn and Zn in leaf tissue and Zn in fruits and no response was observed for mineral source. The major and minor Ni extractions were observed in the organic source by concentrated nitric acid + hydrochloric acid and calcium nitrate, respectively. Both sources provided increases in the concentrations of Ni in the tissues, with smaller increases for organic source. The highest levels were observed in root, followed by leaf + petiole, fruit and crown. It found positive correlation between the levels in the soil and concentrations and accumulated by the plant. The results indicate that the same source featuring organic concentrations above the maximum allowed by law, showed no toxic effects to the strawberry crop.

**Keywords:** Bioavailability, heavy metals, sewage sludge, compost, micronutrients.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.2.1 - Análise química do solo utilizado no experimento.....	23
Tabela 4.2.2 – Análise química do composto orgânico utilizado no experimento.....	24
Tabela 4.3.3 - Média de ambas as fontes para sólidos solúveis, acidez titulável, matéria seca (MS) raiz, coroa, parte aérea e total.....	26
Tabela 5.2.1 - Análise química do solo utilizado no experimento.....	45
Tabela 5.2.2 – Análise química do composto orgânico utilizado no experimento.....	46
Tabela 5.3.1 - Concentrações médias de Ni na raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa de morango em função de diferentes fontes e doses de Ni.....	50
Tabela 5.3.2 - Correlação entre os extratores utilizados e os teores e o total absorvido de Ni nos tecidos de raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa.....	52



## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.3.1 – (A) Produtividade média por planta e (B) peso médio de frutos frescos em função de diferentes fontes e doses de Ni. Letras diferentes para mesma dose indicam resultado significativo para fontes. * e ** Significativo ao nível de 1 e 5 % respectivamente.....	26
Figura 4.3.2. – (A) Teor de Ni disponível no solo (extração com DTPA), e (B) teor total em folhas de morango, em função de doses e fontes de Ni aplicado ao solo. Letras diferentes ou ausentes para mesma dose indica significância ao nível de 5% e não significativo, respectivamente.** Significativo ao nível de 1% .....	27
Figura 4.3.3 – Folíolos de morango apresentando sintomas de toxidez de Ni (A) e sem sintomas (B).....	28
Figura 4.3.4 – Média dos valores de (A) MO, (B) Ca, Mg, (C) SB, H + Al, (D) V%, CTC, (E) Cu, Mn, Zn e (F) B e Fe no solo em função de doses crescentes da fonte orgânica. ** Significância ao nível de 1%, * Significância ao nível de 5%.....	29
Figura 4.3.5 – Valores médios de (A) Ca na folha (média de ambas as fontes), (B) K e Mg em fruto, (C) Mn e Zn em folha, (D) Zn e Fe em fruto e (E) Cu em fruto (média de ambas as fontes) na aplicação de Ni via fonte orgânica. **, * Significância ao nível de 1% e 5% respectivamente.....	30
Figura 4.3.6 – Média das concentrações de macro e micronutrientes em tecido de folha e fruto de morango submetido a diferentes fontes e doses de Ni. Letras diferentes na média de fontes indicam significância pelo teste de Tukey ao nível de 5%.....	31
Figura 5.3.1 – Concentração de Ni recuperado do solo com diferentes extratores, após aplicação de fonte orgânica e mineral e cultivo do morango. (A) ácido nítrico + clorídrico (concentrados). (B) pirofosfato de sódio 0,1 mol L <sup>-1</sup> . (C) ácido nítrico 1 mol L <sup>-1</sup> . (D) nitrato de cálcio 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Letras diferentes para dose indica diferença significativa dentro de fonte. ** Significância ao nível de 1%, ausência de letras indica não significância.....	49
Figura 5.3.2 – Concentrações de Ni na raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa de morango em função de diferentes doses e fontes. (A) via fonte orgânica, (B) via fonte mineral, (C) média das concentrações de Ni em morango nos diferentes tecidos sob as diferentes fontes e doses. ** Significativo ao nível de 1%.....	52

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>V</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO GERAL.....</b>	<b>3</b>
<b>3 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>19</b>
 <b>4 APLICAÇÃO AO SOLO DE COMPOSTO ORGÂNICO COM ALTOS TEORES DE Ni: EFEITOS NO SOLO E CULTIVO DO MORANGO .....</b>	 <b>20</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	21
4.2 MATERIAIS E METODOS.....	22
4.3 RESULTADOS.....	26
4.4 DISCUSSÃO.....	31
4.5 CONCLUSÃO.....	35
4.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
 <b>5. APLICAÇÃO AO SOLO DE COMPOSTO ORGÂNICO COM ALTOS TEORES DE Ni PARA O CULTIVO DO MORANGO: DINÂMICA DO Ni NO SISTEMA SOLO PLANTA .....</b>	 <b>42</b>
5.1 INTRODUÇÃO.....	43
5.2 MATERIAIS E METODOS.....	45
5.3 RESULTADOS.....	49
5.4 DISCUSSÃO.....	52
5.5 CONCLUSÕES.....	56
5.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>65</b>
<b>7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>66</b>

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Com o aumento do desenvolvimento econômico e industrial, ocorre simultaneamente um aumento na produção de lodo de esgoto tratado denominado de biossólido. Frente a essa produção a sociedade busca alternativas para a sua utilização, sem que esta comprometa o meio ambiente e a população. O biossólido produzido em grande volume é uma preocupação para o meio urbano e indústrias, uma vez que a sua disposição em aterros sanitários se tornou um problema, por razões econômicas e ecológicas. Outra forma de destinação final destes resíduos é a sua utilização na agricultura.

A utilização de biossólidos na agricultura trás benefícios ao solo (ADREOLI *et al.*, 2001; MELLO; VITTI, 2002; GALDOS *et al.*, 2004; BOVI *et al.*, 2007; KITAMURA *et al.*, 2008; CHUEIRI *et al.*, 2007; CORRÊA *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2011), e consequentemente melhora a produção de diversas culturas hortícolas como o tomate (MELLO; VITTI, 2002), brócolis (PEREZ-MURCIA *et al.*, 2006), couve (ROCHA *et al.*, 2003) e alface (LOPEZ *et al.*, 2005). Culturas implantadas próximas a regiões produtoras de biossólidos e com grande demanda em adubação orgânica possuem maior potencial em receber estes materiais, como por exemplo o morangueiro (EMBRAPA, 2005).

A utilização de biossólidos se defronta, contudo, com a preocupação no aumento da concentração de metais pesados no sistema solo-planta (LOPES *et al.*, 2005). Os biossólidos apresentam concentrações variadas de metais pesados, e muitas vezes podem apresentar contribuições industriais, o que pode elevar os teores de alguns metais. A disponibilidade dos metais adicionada ao solo pode ser variada, e em alguns casos estes podem vir a se tornar fitotóxico para as plantas. Dentre estes metais tem-se o níquel (Ni) que ao ser aplicado ao solo não está totalmente disponível as plantas, mesmo com aplicações de materiais com altas concentrações. Sua biodisponibilidade nos biossólidos esta interligada ao processo de tratamento, estabilização alcalina e/ou compostagem, pois além do efeito diluição, este promove a complexação do Ni através de fortes ligações químicas (RICHARD *et al.*, 1997). Assim muitos resíduos que não se enquadram na legislação vigente poderiam ser reaproveitados, devido à biodisponibilidade do metal no resíduo que está abaixo quando relacionado aos valores totais. Desta forma além da determinação total e pseudo-total, há a necessidade de se estimar outras formas mais ativas do metal (MELLIS, 2005), bem como

avaliar a disponibilidade pelo cultivo de diferentes espécies. Quando o Ni se apresenta em altas concentrações disponíveis nos resíduos, pode interferir no crescimento e produção das plantas e ainda na absorção de outros elementos (PAIVA *et al.*, 2003).

Assim, o presente trabalho vem mostrar resultados sobre a utilização de biossólido, considerados contaminados com Ni perante a legislação vigente, na agricultura como condicionante de solo e no desempenho produtivo do morango. Sendo assim, o objetivo foi avaliar a aplicação de um composto orgânico com concentrações de Ni acima do permitido pela legislação Brasileira, verificando seus efeitos para o solo, nutrição vegetal e capacidade de acúmulo em plantas de morango.

## 2. REVISÃO GERAL

O morangueiro (*Fragaria x ananassa* Duch. Rosaceae), cultivado atualmente, é originado de um cruzamento entre *Fragaria chiloensis* x *F. virginiana* (Staudt, 1962) que ocorreu de forma natural na França, por volta de 1750 (SANTOS, 1999). As principais cultivares utilizadas no Brasil provêm dos Estados Unidos, destacando-se a 'Aromas', 'Camarosa', 'Dover', 'Oso Grande' e 'Sweet Charlie', e dos programas de melhoramento genético da Embrapa Clima Temperado ('Bürkley', 'Santa Clara' e 'Vila Nova') e do Instituto Agrônomo de Campinas - IAC ('Campinas') (OLIVEIRA *et al.*, 2005).

No Brasil, a cultura do morango encontra-se difundida em regiões de clima temperado e subtropical, onde se produz morango para consumo *in natura* e para a industrialização, destacando-se pela alta rentabilidade por área, em comparação a outras culturas, e demanda intensa de mão-de-obra (RADMANN *et al.*, 2006).

O Brasil é o 54º maior produtor mundial de morango (FAO, 2008), com produção na safra de 2006/2007 de 100.000 Mg, e produtividade média de 28,5 Mg ha<sup>-1</sup>. O Paraná é o 4º maior Estado produtor de morango, com cerca de 9% da produção Brasileira (IBGE, 2008), com uma produtividade média em 2007 de 38,4 Mg ha<sup>-1</sup> (SEAB, 2011), sendo que esta produtividade não expressa o potencial pleno da cultura, pois alguns autores relataram produtividade de até 56,72 Mg ha<sup>-1</sup> (RESENDE *et al.*, 2010). A produção de morango no Brasil está concentrada principalmente em regiões próximas aos grandes centros urbanos (ASSIS, 2004).

O cultivo de morango atende, principalmente, o mercado *in natura* e à industrialização na forma de polpa, geleias, sucos e para adição em outros alimentos (PAGOT; HOFFMANN, 2003). A produção comercializada no CEASA de Curitiba PR, cuja produção se concentra principalmente próxima a Curitiba, teve elevação significativa nos últimos anos, passando de 2.233 em 2000 para 3.978 Mg em 2008, com aumento de mais de 75% da produção (CEASA, 2009), aumento este expressivo para a cultura.

Dentre os fatores que podem interferir para obtenção de altas produções da cultura, além das mudas, estão o manejo fitossanitário, e da adubação e de calagem (EMBRAPA, 2005). O manejo da adubação e calagem visa manter o equilíbrio nutricional das plantas ao longo de seu desenvolvimento. Este manejo necessita conhecimento tanto da exigência

nutricional quanto do potencial produtivo do sistema. A aplicação de fertilizantes quando em excesso ou com doses inferior ao exigido para um determinado elemento, poderá acarretar em um comprometimento irreversível no desempenho da planta, resultando em desperdício de recursos financeiros e/ou tratamentos culturais investidos na cultura (PREVEDELLO *et al.*, 2002).

A principal forma de fornecimento de macro e micronutrientes é através de fertilizantes minerais. Porém, outra forma de aplicação importante para o morango é na forma indireta, por meio da adubação orgânica. De acordo com Albregts e Howard (1981), a adubação orgânica é considerada fundamental para o bom desempenho da cultura do morangueiro, proporcionando maior produção e desenvolvimento.

Diferentes compostos orgânicos são utilizados para a cultura, como, por exemplo, a aplicação de vermicomposto que, segundo Arancon *et al.* (2006), mostrou aumento na ciclagem de nutrientes, crescimento e produção de plantas e ainda melhorou a resistência das plantas a patógeno e os ataques de nematóides, mostrando também aumento nas populações microbianas do solo.

Segundo Godoi *et al.* (2009), o maior crescimento de plantas de morango foi atingido no substrato orgânico. O maior crescimento total da planta ocorrido no leito de cultivo com substrato orgânico foi atribuído ao crescimento mais elevado, tanto da massa da parte aérea, quanto das frutas. Esse resultado foi explicado pelo desenvolvimento radicular em função do grande volume de substrato empregado, o que possibilitou maior disponibilidade de água e nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas.

A comercialização de morango produzido com o uso de adubação orgânica no Paraná entre 2010 e 2011 aumentou aproximadamente 48% (CEASA, 2011). Uma forma de adubação orgânica importante e com grande interesse ambiental é através do reaproveitamento de biossólidos e/ou biossólidos compostados, que para os centros urbanos tornaram-se um problema, mas que para a agricultura é uma fonte alternativa de nutrientes (TRANNIN *et al.*, 2005).

O termo biossólido foi criado na década de 80, nos Estados Unidos, para diferenciar o lodo tratado do material que o originou. O termo é empregado ao lodo após receber tratamento nas chamadas ETE (Estação de Tratamento de Esgoto). Este é gerado no meio urbano, bem como em complexos industriais, e dessa forma possui grandes variações nas composições químicas e biológicas (MELLO; MARQUES, 2000). Os biossólidos são

formados basicamente por água e impurezas sólidas. Dentre as impurezas sólidas têm-se: sólidos suspensos, compostos orgânicos (carboidratos, óleos e graxas), nutrientes (macro e micronutrientes), metais pesados, sólidos inertes, microorganismos e compostos não biodegradáveis (MELLO; MARQUES, 2000).

Os problemas ambientais causados pelos biossólidos estão relacionados à presença de microorganismos patogênicos, quando esses não receberam tratamento adequado, e também por metais pesados presentes nestes materiais. Quando não dispostos em locais adequados, as principais formas de disposição final dos biossólidos são: incineração, aterro sanitário e disposição em solos agrícolas (CHAGAZ, 2000).

Com a crescente produção e crescente número de instalações para o tratamento de esgoto, tanto doméstico como industrial, aumenta-se ainda mais o volume de biossólido a ser tratado a cada ano, bem como locais de utilização desses materiais. Andreoli (1988) frisava que o volume útil das lagoas de armazenagem utilizado pela Companhia de Saneamento Básico do Paraná estava se esgotando. Dessa forma, as destinações adequadas desses materiais são de grande importância para minimizar impactos ambientais devido ao seu descarte de forma inadequada.

A necessidade do destino adequado do biossólido, oriundos de estações de tratamento, despertou o interesse agrícola, devido ao seu baixo custo, pelo reaproveitamento dos nutrientes e por benefícios nas propriedades físicas e químicas do solo (TRANNIN *et al.*, 2005).

Para Raij (1998), a aplicação do biossólido pode gerar grandes benefícios e, dependendo do caso, até superar o alcançado com a adubação mineral em relação à produtividade e principalmente na economia com fertilizantes. Resultados relacionados ao aumento na CTC, no pH, redução nas concentrações de Al trocável, fonte de macro e micronutrientes para as culturas e aumento da população microbiana benéfica do solo, são alguns dos resultados encontrados com a utilização de biossólidos na agricultura (MELO e MARQUES, 2000). Fia *et al.* (2005), ao utilizarem cinco doses de biossólido alcalinizado quimicamente, observaram que o pH do solo aumentou, evidenciando as características desse resíduo como corretivo e fornecedor de nutrientes para o solo.

Segundo Nascimento *et al.* (2004) foram observadas maiores produções para a cultura do feijão e da soja, após a aplicação de biossólido. Silva *et al.* (2002), ao trabalharem com o

reaproveitamento de biofossólidos na agricultura, observaram ainda aumento na produção da cultura do milho. Lourenço *et al.* (1996) também verificaram efeito residual para cultivos subsequentes, para as culturas do milho e feijão.

Outras culturas, que podem vir a receber os biofossólidos, são as olerícolas que, segundo Mello e Vitti (2002), possuem grande potencial de uso de resíduos orgânicos, em virtude das extensas áreas que ocupam. Gerber *et al.* (1981) obtiveram aumentos de 25,5% na produção de tomate com a aplicação de biofossólido. Segundo Mello e Vitti, (2002), o número de frutos por planta de tomate e a produção foram maiores com a adição de biofossólido com cavaco de eucalipto. Maior crescimento da parte aérea e o aumento de matéria fresca nas folhas de plantas de alface foram observados por Lopez *et al.* (2005), com a utilização de biofossólido. Perez-Murcia *et al.* (2006) observaram maior rendimento de brócolis (*Brassica oleracea* var. *Botryti* cv. Marathon) com aplicação de lodo compostado com turfa.

Para Encke (1990), não foi observada diferença significativa na produção de frutos de morango, qualidade ou crescimento das plantas com aplicações de diferentes adubos orgânicos, incluindo biofossólido ou para as diferentes taxas de aplicação. Todos esses adubos orgânicos aumentaram no solo o C, P, os níveis de Ca e a capacidade de retenção de água no solo, em comparação com os controles.

A utilização desses materiais possui, ainda, baixo custo para o agricultor, principalmente quando as áreas de cultivo encontram-se próximas aos grandes centros produtores de resíduos, possuindo, dessa forma, grande potencial para recebimento desses materiais (CANZIANI *et al.*, 1999).

Um dos fatores preocupantes nos biofossólidos são os metais pesados presentes nesses materiais, sendo este um dos principais entraves da sua utilização (OLIVEIRA *et al.*, 2005). Metal pesado é definido como todo elemento químico com peso superior a 5 kg dm<sup>-3</sup> a temperatura de 26,8 °C ou que possua número atômico superior a 20 (MARQUES *et al.*, 2002). O termo metal pesado vem sendo substituído como, por exemplo, metal potencialmente tóxico (PIRES *et al.*, 2006), pois a presença de metais pesados no solo em baixas concentrações é necessária para microrganismos como o Co, para as plantas o Cu, Mo, Zn, Ni e ainda para os animais As, Co, Cr, Mo, Cu, Se e Zn (KING 1996, GARCIA *et al.*, 1990). Porém, em concentrações elevadas, esses metais podem tornar-se prejudiciais para os



organismos vivos e plantas, e ainda, via biomagnificação, promover a contaminação animal e humana (LAKE, 1987).

As fontes desses metais nos biossólidos provêm de fábricas de ligas de aço especiais, recobrimento de superfícies metálicas por eletrólise, hidrogenação de óleos e substâncias orgânicas, tintas e cosméticos, indústria de fertilizantes e subprodutos do petróleo (TAVARES *et al.*, 1992; ATSDR, 2005).

Os teores de metais pesados no solo refletem os teores do material de origem, com exceção dos casos de intensa deposição por uma fonte antrópica (OLIVEIRA *et al.*, 1999). O solo apresenta grande capacidade de retenção de metais, promovendo adsorção específica devido à presença de matéria orgânica e óxidos de Fe, Al e Mn (MEURER, 2004). Estes no solo podem estar de diversas formas, conforme demonstrado por Alloway (1995): solúveis: nesta forma eles estão como complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos, os quais se encontram disponíveis para as plantas; trocáveis: é quando eles estão ligados por atração eletrostática em sítios carregados negativamente na matéria orgânica e argilominerais, nesta forma pelo fato da energia de ligação normalmente ser baixa pode possibilitar a troca com outra fração presente no solo, podendo também ser disponibilizado para as plantas. Porém, nesta forma, devem-se considerar ainda outros fatores como, por exemplo, seletividade do metal, pH, atividade iônica e concentração de outros cátions; quimiossorvidos: nesta forma o metal está adsorvido especificamente nos chamados complexos de esfera-interna, onde o metal fica adsorvido covalentemente com tendência à irreversibilidade e à superfície da partícula torna-se mais positiva (MEURER, 2006); ligados a partículas orgânicas insolúveis: a fração da matéria orgânica do biossólido resistente à decomposição pode formar complexos (quelatos) com metais pesados, proporcionando proteção contra a absorção desses elementos pelas plantas; precipitado: precipitação de um metal é quando ele está na forma, por exemplo, de carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos ou ainda junto à componentes pouco solúveis de Ca, Fe e Al.

Sendo assim, o que vai definir se um metal no solo está trazendo problemas para as plantas ou organismos não é apenas a sua concentração total, mas, principalmente, sua fração disponível no solo, ou seja, fração na qual este se apresenta prontamente disponível e que as plantas conseguem absorver e metabolizar (MELLIS, 2005). A fração disponível na solução do solo é a menor fração do total encontrado, e pode chegar a menos de 0,001% do total

encontrado, por exemplo, em solos com altos teores Ni, devido ao seu material de origem (PROCTOR *et al.*, 1981). Mesmo em altas concentrações no solo, trabalhos mostram, que durante vários anos, os teores de Ni disponíveis continuaram apresentando valores extremamente baixos (0,001% do total), o que contrasta com a teoria da *bomba relógio* descrita por McBride (1995) que, segundo ele, à medida que os solos são acidificados e que a capacidade do solo em reter os metais pesados diminuiria via decomposição da matéria orgânica, a biodisponibilidade dos metais, como por exemplo, Cu, Ni e Cd aumentariam, ocasionando fitotoxidez.

Também contrastando com a teoria da *bomba relógio* de McBride (1995), tem-se a *teoria do platô* (LOGAN *et al.*, 1997) que sugere que os metais pesados como o Cu, Ni, e Cd, por exemplo, permaneceriam adsorvidos especificamente, não prontamente disponíveis às plantas e que o resíduo, devido a sua carga orgânica, aumenta ainda mais a capacidade de retenção desses metais no solo. Porém ela cita também que alterações no pH e matéria orgânica poderiam reverter esse processo.

Com o objetivo de evitar possíveis contaminações por metais pesados no solo, vários países definiram normas de aplicação de biossólidos na agricultura; apesar de estas normas serem bem definidas e baseadas em pesquisas, ainda são bem variáveis nos diferentes países (RODELLA; ALCARDE, 2001). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2006) além dos órgãos ambientais estaduais, é o órgão que define as normas de aplicação de materiais como os biossólidos na agricultura. Uma dessas normas é a definição da carga teórica permitida para substâncias inorgânicas pela aplicação de biossólido, o que indica a quantidade máxima de biossólido que pode ser aplicada em uma área. Além da carga acumulativa máxima permissível, têm-se concentrações máximas permitida de metais pesados nos biossólidos que também apresentam valores bastante variáveis entre os países, inclusive em diferentes órgãos no Brasil.

Seguindo as normas estabelecidas pelos órgãos nacionais e estaduais, não são todos os biossólidos que são passíveis de utilização na agricultura. Muitos materiais podem ultrapassar esses limites, pois as concentrações de Ni e outros metais no biossólido estão acima das máximas permitidas, e nessas condições, esses materiais apresentam características restritivas de serem utilizados no Brasil, segundo normas estabelecidas por órgãos ambientais (CONAMA, 2006).

Dentre os metais pesados presentes nos bioossólidos têm-se o Ni. Sua concentração em no solo pode variar de 1 a 200 mg kg<sup>-1</sup> (PAIS; JONES JUNIOR, 1996). Altas concentrações (500 mg kg<sup>-1</sup>) podem ser encontradas em solos derivados de rochas máficas e ultramáficas, valores estes, altos, se comparados com solos originados de rochas alcalinas e sedimentares (SWAINE, 1995).

Segundo Kabatas-Pendias e Pendias (2001) o Ni total no solo está dividido em diferentes componentes: 58% na forma residual, 12% ligado à matéria orgânica, 15% associado a óxidos de Fe e Mn, 9% na forma trocável e 6% na forma solúvel. No solo, o Ni em solução é encontrado na forma Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> (aquocomplexos), mas, principalmente, na forma de complexos. Dentre os complexos tem-se: NiOH<sup>+</sup>, organo-complexos com ácidos fúlvicos e ácido cítrico. Na fase sólida, o Ni pode ser encontrado na fase inorgânica como complexos com óxidos de Fe e Al, e na forma orgânica (UREN, 1992).

A biodisponibilidade de metais como o Ni está envolta por diversos processos no solo e no tratamento realizado no material antes de sua utilização em solos agrícolas. Fuentes *et al.* (2004) demonstraram que o tipo de tratamento realizado no bioossólido, tratamento alcalino ou compostagem, pode influenciar a forma com que o metal se encontra no material. Richard *et al.* (1997) relataram que nos processos de estabilização alcalina do bioossólido e compostagem, além do efeito diluição do metal, estes processos podem interferir na fitodisponibilidade desses elementos, indisponibilizando-o às plantas. Sendo assim, o resíduo desempenha dois papéis, o de fonte e o de agente imobilizador de metais (PAGE *et al.*, 1987).

A matéria orgânica, em determinadas frações, resistente à decomposição, promove a formação de um quelato, impossibilitando a absorção do Ni pelas plantas (CANELLAS *et al.*, 1999). A formação de um quelato é devido a uma ligação de caráter covalente e ocorre em dois ou mais pontos na molécula orgânica. Uma forma de definir a estabilidade do ligante com a matéria orgânica é através da constante de estabilidade que fornece informações sobre a afinidade das ligações (MEURER, 2006).

Diferentes frações da matéria orgânica podem aumentar ou diminuir sua disponibilidade através de ligações mais fortes ou mais fracas (ROSS, 1994). A ordem de estabilidade para complexos de ácidos fúlvicos-metal, por exemplo, segundo Sparks (1995) é: Fe>Al>Cu>Ni>Co>Pb. Já para os ácidos húmicos, segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) é: Pb>Cu>Zn>Mn e a ordem da constante de estabilidade na formação de complexos organo-

metálicos é  $Pb > Cu > Ni > Zn > Mn$ . Maior concentração de metais no solo em reação com a matéria orgânica pode causar uma alteração no ciclo do carbono do solo com possível diminuição da mineralização da matéria orgânica, tornando-a mais estável à decomposição (Valsecchi *et al.*, 1995).

Segundo Stevenson (1991), os principais grupos funcionais que participam da interação matéria orgânica-metal são carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e ainda alguns do grupo carbonila. Para Lehman (1963) vários fatores podem estar correlacionados, aumentando ou diminuindo a estabilidade dos quelatos como, por exemplo, número e tamanho de anéis, ainda o pH e CTC tem efeito na seletividade do Ni, conforme foi demonstrado por Gomes *et al.* (2001).

O Ni apresenta grande afinidade por material orgânico (EGREJA FILHO, 2000). Segundo Uren (1992), em solos adubados com bio sólido, o Ni encontra-se preferencialmente ligado à complexos orgânicos. Mesmo em solos ácidos (pH 3,4 a 4,0), a adsorção de Ni é favorecida pela matéria orgânica do solo (MELLIS *et al.*, 2004).

Segundo Lopez *et al.* (2000) demonstraram ainda grande relação dos microorganismos do solo com o Ni, pois os mesmos desempenham um importante papel na indisponibilização de metais, e o Ni possui maior afinidade, comparando-se a outros metais pelos microorganismos.

Além da matéria orgânica, o pH é um dos fatores essenciais na disponibilidade de metais no solo. O pH é o principal fator que governa as reações de adsorção de metais por colóides orgânicos e inorgânicos do solo (UREN, 1992). As concentrações totais de metais no solo e o pH são os mais importantes fatores na regulação da disponibilidade de Ni em várias espécies vegetais (SAUERBECK, 1991). Para os solos brasileiros, o pH é geralmente considerado o fator mais importante na adsorção de Ni (GOMES *et al.*, 2001).

Os metais catiônicos, quando no estado solúvel, podem formar precipitados com fosfatos, sulfetos e outros ânions (LINDSAY, 2001). Esta precipitação é altamente dependente de pH e aumenta com sua elevação, podendo formar precipitados insolúveis com cátions multivalentes (BASTA *et al.*, 2005).

Em colóides inorgânicos, o Ni pode ser adsorvido de duas formas: não específica e específica. Na adsorção não específica, formam-se os chamados complexos de esfera externa que é quando uma molécula de água se interpõe entre o grupo funcional e o ligante, não

ocorrendo uma ligação de coordenação o que diminui a energia de ligação, tornando uma ligação de fácil rompimento. Na adsorção específica, os íons metálicos como o Ni, ligam-se aos grupos funcionais óxidos e hidróxidos, que são de difícil deslocamento pelos íons dos eletrólitos no solo, pois este forma uma ligação chamada de complexo de esfera interna (ZACHARA *et al.*, 1993). Um complexo de esfera interna ocorre quando nenhuma molécula de água se interpõe entre o grupo funcional de superfície e o íon metálico que se liga a ela, e desta forma ficam indisponíveis para as plantas (MEURER, 2006).

Com aumento no pH, aumenta-se a adsorção de Ni em solos como foi demonstrado por Mellis *et al.* (2004) em solos ácidos. Os mesmos autores relataram que em valores de pH acima de 6,5, praticamente todo o Ni adicionado foi adsorvido especificamente, corroborando com resultados observados por outros autores como Scheidegger *et al.* (1996) e Mellis *et al.* (2004). Tratamentos com correção da acidez do solo proporcionaram menor quantidade de Ni nos grãos de feijão de maneira semelhante ao observado para o teor de Ni nas folhas, segundo o que foi constatado por Berton *et al.* (2006).

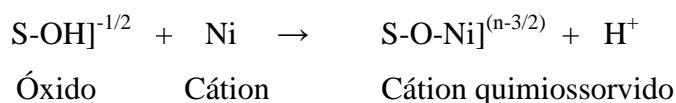
Outro fator importante relacionado à disponibilidade do Ni no solo é a fração mineralógica, principalmente os óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn. Esta fração, está intimamente ligada ao pH do solo (BIBAK, 1994), conforme já descrito acima nas complexações de esfera interna e externa.

Alguns trabalhos com óxidos (BROWN; PARKS, 2001) mostraram que óxidos de Fe e Mn têm uma maior capacidade de adsorção em comparação com óxidos Al e outros argilominerais. Estudos mostram que o forte vínculo de Ni e outros metais para essas superfícies de óxido são devido à formação de uma ligação com o centro da esfera e a superfície metálica e formação de complexos metálicos e precipitados com hidróxidos (BROWN; PARKS, 2001; SPARKS, 2001).

Os óxidos e hidróxidos mais frequentes em solos são os de Fe, Al e Mn, todos encontrados na fração argila do solo. Destes, os mais abundantes são os de Fe e Al. Os óxidos de ferro, normalmente, são produto da alteração de silicatos, contendo ferro, com exceção da magnetita que é herdada do material de origem. Dentre os óxidos de ferro os mais comuns são a goethita ( $\alpha$ -FeOOH) e a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dentre os óxidos de alumínio o mais frequente encontrado é a gibbsita [ $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>] que normalmente está presente em locais com baixa quantidade de silício na solução. Os óxidos de Mn ocorrem em menores proporções que os

anteriores e seus principais representantes são birnessita  $[(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 28\text{H}_2\text{O}]$  e a litioforita  $[(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2]$ . Segundo trabalho realizado por Mattigod *et al.* (1979), outros argilominerais, como por exemplo, a caulinita, porém menos intemperizada que os óxidos e hidróxidos, pouco contribuem na adsorção específica do Ni em solos.

Os óxidos possuem grupos funcionais de superfície que são capazes de adsorver quimicamente o Ni na forma de complexo de esfera interna. Essa ligação pode ser demonstrada pela equação abaixo.



Dessa forma, ocorre alta especificidade entre o grupo funcional e o cátion com tendência à irreversibilidade e a superfície se torna mais positiva. Um importante fator que determina qual cátion terá mais afinidade que outro é a eletronegatividade, quanto mais eletronegativo for o cátion, maior será o caráter covalente da ligação. A ordem de ligação pode ser descrita na sequência: Cu>Ni>Co>Pb>Cd>Zn>Mg>Sr. Pode-se ainda definir uma ordem com base na eletrostática, quando a ligação mais forte é formada pelo metal com maior razão carga/raio, resultando em uma ordem diferente: Ni>Mg>Cu>Co>Zn>Cd>Sr>Pb (Meurer, 2006).

Segundo Alleoni *et al.* (2005), não é importante apenas o conteúdo de óxidos presentes no solo, mas, também, sua natureza e grau de cristalinidade. As espécies amorfas ou mal cristalizadas de óxidos possuem maior superfície específica, quando comparadas com formas cristalinas, que tornam a adsorção mais intensa (GOLDBERG *et al.*, 2001). Segundo Uren (1992), em solos argilosos, a ordem de adsorção específica é: Cu>Zn>Ni. O pesquisador relata, ainda, que, em solos argilosos, os colóides inorgânicos dominam as reações de adsorção específica, enquanto que os orgânicos são dominantes em solos arenosos e turfosos.

Para os óxidos de ferro a ordem de preferência de adsorção específica para a Goetita e Hematita é: Cu>Zn>Co>Ni (MCKENZIE, 1980). Esta ordem ainda é a mesma para os principais óxidos de manganês. Já para os óxidos de alumínio, segundo Kinniburgh *et al.* (1976), seguiria a ordem: Cu>Zn>Ni>Co.

Segundo Collier *et al.* (2004), em função da textura arenosa e dos teores médios a elevados de matéria orgânica do solo, associados à utilização de composto de lixo urbano, anualmente em superfície, durante 11 anos, esperava-se um maior percentual de Ni na fração

orgânica da camada superficial. Entretanto, os autores verificaram maior acúmulo nas frações óxidos de Fe e Mn e residual, demonstrando a importância dos óxidos na adsorção específica de metais no solo. Os autores verificaram que a maior parte do Ni aplicado em três anos estava na forma residual, e as concentrações nas diferentes formas trocável, óxidos, orgânico, residual foram 0,17, 0,12, 1,13 e 5,48 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Já as concentrações totais de Ni em 11 anos de utilização foram 0, 1,46, 1,57, 7,98 mg kg<sup>-1</sup>. Apesar de terem ocorrido aumentos no Ni total, a maior parte do Ni aplicado não permaneceu na forma trocável, passando para a forma residual.

O Ni absorvido pela planta é aquele que se encontra na solução do solo, porém esta é a menor fração do metal aplicado via bio sólido, conforme já discutido anteriormente. Dessa forma, o teor total do elemento não é uma metodologia correta para avaliar a fitodisponibilidade do Ni em solos (MELLIS, 2005). Além disso, as concentrações de metais, geralmente, são muito baixas em solos, o que dificulta a análise e necessita de aparelhos e técnicas de maior precisão (PIRES *et al.*, 2006).

Devido às dificuldades encontradas como, por exemplo, as frações do metal que estavam complexadas podem ser liberados em diferentes pH, e a dinâmica de processos que ocorrem no solo, e ainda particularidade na rizosfera, relações com microorganismos, enfim, toda a complexidade do sistema pode interferir na confiabilidade dos resultados (WU *et al.*, 2000). Para que o resultado da extração seja confiável é imprescindível a existência de correlação significativa entre as concentrações do metal no solo e aquelas presentes em plantas cultivadas neste mesmo local (PIRES *et al.*, 2006).

Uma das dificuldades de se trabalhar com extrações químicas de metal é a falta de um método padrão de análise a ser empregado, sendo geralmente empregadas soluções extratoras de: DTPA, Mehlich-3, HCl, e outras. Alguns autores não encontraram uma boa eficiência nos extratores utilizados na análise de solo com as quantidades de metais absorvidos pelas plantas (MATTIAZZO *et al.*, 2001).

Segundo Revoredo *et al.* (2006), em aplicação de bio sólido contaminado com doses crescentes de Ni, o teor no solo obtido com o extrator Mehlich-3 foi o que obteve a maior correlação com as quantidades de Ni presentes nas plantas de sorgo. Ribeiro-Filho *et al.* (2001), estudando a disponibilidade de metais pesados em solo contaminado com materiais orgânicos, verificaram que o Mehlich-1 extraiu maiores quantidades de Ni que o DTPA.

Oliveira e Mattiazzo (2001) e Oliveira (2002) também verificaram a maior capacidade de extração de metais pesados pela solução Mehlich-3 em relação à de DTPA.

Segundo Tessier *et al.* (1979), os metais dividem-se nas seguintes frações: solúvel e trocável que foi extraído com  $\text{MgCl}_2$  a pH 7,0; Carbonato extraível com  $\text{NaOAc}/\text{HOAc}$  a pH 5,0; óxidos de Fe e Mn extraível com  $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$  em 25% de ácido acético a pH 2,0; compostos orgânicos extraível com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  a pH 2,0 e em seguida com  $\text{NH}_4\text{OAc}$  e por último o residual que foi extraído com  $\text{HF}/\text{HClO}_4$ . Entretanto, neste trabalho, os autores observaram que, na fração trocável, o cloreto de magnésio não retirou todo o material trocável e que no material orgânico, apenas parte pode ter sido extraído e, ainda, a água oxigenada pode ter contribuído para aumentar a parte residual. Segundo Uren (1992), a  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode reduzir óxidos de Mn.

Dessa forma, verifica-se a importância da escolha de extratores para que os resultados tenham maior correlação com os teores reais no solo (SPOSITO *et al.*, 1982). Costa (2005), ao trabalhar com diferentes doses de metais (Cd, Cu, Ni, Zn) aplicados em solos e postas em colunas de PVC, constatou em análises sequenciais com os extratores: água deionizada para extrair a fração solúvel;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  para extração de metais ligados por reações de trocas, metais ligados por forças eletrostáticas nas cargas do solo;  $\text{NaOH}$  para extrair metais na fração orgânica e  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar e dissolver a fase sólida residual. Constatou-se ao final que os metais analisados neste trabalho (Cd, Cu, Ni, Zn), nestas condições no solo e concentrações, relacionaram-se com a absorção por plantas e com a mobilidade destes no perfil do solo, ou seja quanto maior a concentração do metal maior é a sua absorção e mobilidade.

Aplicações sucessivas de bio sólidos na agricultura podem contribuir para o aumento dos teores disponíveis de metais no solo e, conseqüentemente, dos teores absorvidos pelas plantas, sendo que, quando altas concentrações são absorvidas, efeitos negativos no crescimento e desenvolvimento podem ser observados nas plantas, conforme constataram Berti e Jacobs (1996) com Zn e Ni.

Muitos trabalhos com bio sólidos não apresentam resultados negativos às plantas, como foi observado por Anjos e Mattiazzo (2000) em plantas de milho. Dessa forma, de acordo com McDowell *et al.* (1993), a concentração de elementos químicos na planta depende da interação de inúmeros fatores, como solo, espécie vegetal, estágio de maturação,



rendimento, manejo da cultura e clima. No entanto, o potencial de absorção é o principal fator específico e geneticamente fixado para os diferentes elementos e diferentes espécies vegetais (MENGEL; KIRKBY, 1987).

As plantas se comportam de maneira diferente na presença de um metal pesado no solo. Dessa forma, a fitotoxidez se manifesta de concentrações que podem variar de 10 mg dm<sup>-3</sup> até a mais de 1000 mg dm<sup>-3</sup> (ROSS 1994). Segundo Prasad (2005), a azulzinha (*Alyssum serpyllifolium* Desf.), considerado uma planta daninha dominante, pode acumular quantidades de até 10.000 mg dm<sup>-3</sup> de Ni nas folhas e segundo Brooks *et al.* (1990), *Sebertia acuminata* T.D.Penn. acumulou concentrações de 11.700 mg kg<sup>-1</sup>.

O Ni é necessário ao crescimento e desenvolvimento das plantas, porém se em alta ou baixa concentração pode gerar um desequilíbrio no metabolismo (WOOD *et al.*, 2006). O Ni é essencial às plantas sendo um dos constituintes da urease (MARSCHNER, 1995). Sua essencialidade foi demonstrada por Eskew *et al.* (1983, 1984), seu papel foi definido como ativador da urease, enzima universal nas plantas, que faz a quebra da uréia em gás carbônico e amônia. Também possui influência no complexo enzimático hidrogenase, aumentando a eficiência da fixação simbiótica de nitrogênio em leguminosas (KLUCAS *et al.*, 1983), segundo Walker *et al.* (1985) ainda participa na síntese de fitoalexinas melhorando a resistência das plantas às doenças. Também é citado na literatura que o Ni pode atuar no atraso da senescência em folhas e flores de plantas, bloqueando a produção de etileno (MISHRA, 1971; SMITH; WOODBURN, 1984). O primeiro sintoma, caracterizado pela deficiência de Ni, foi observado em pecan (*Carya illinoensis* K.) em 1918 nos EUA, no qual as folhas apresentavam teores de 0,5 mg kg<sup>-1</sup> com um indício caracterizado por “orelha de rato”, do mesmo modo que acontece na soja, o fenômeno é devido ao acúmulo de uréia que não sofre hidrólise devido à falta do ativador da urease (WOOD *et al.*, 2006). O acúmulo de uréia também foi demonstrado por Walker *et al.* (1985) em feijão caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp).

A absorção do níquel pela planta ocorre a partir do contato do metal com as raízes que ocorre principalmente por fluxo de massa e difusão, sendo que a interceptação radicular apresenta pouca importância. Porém, para que ocorra a absorção é necessário que o metal esteja na sua forma solúvel ou associada a ligantes móveis no solo (CUNHA *et al.*, 1996). Assim, segundo Sposito (1989), além da competição no sistema radicular, solução e fase

sólida do solo, a taxa de absorção depende da quantidade total do elemento disponível, da atividade ou concentração do elemento na solução do solo e da taxa de difusão dos metais pesados no solo.

Quando o movimento de absorção via difusão for mais evidente, algumas reações de complexação podem reduzir a absorção pela planta (McLAUGHIN *et al.*, 1998). Já, quando o movimento for principalmente por meio do fluxo de massa, o que definirá uma maior ou menor absorção é a transpiração efetiva da planta, na qual a mesma pode absorver em dias de alta transpiração maiores quantidades do Ni disponível, sendo que o contrário também é verdadeiro (BLAYLOCK *et al.*, 1997). Segundo Reid *et al.* (1996), as quantidades absorvidas podem ainda ficar retidas em cargas negativas superficiais, presentes nas paredes dos poros, o que pode neutralizar uma parte do metal absorvido.

Ainda há muitas incertezas na absorção do metal pela planta. A entrada de metais divalentes poderia ocorrer devido a um canal de Ca ou Mg, localizado em proteínas da membrana (WELCH; NORVELL, 1999). Kochin (1993) relata a existência da redutase férrica, presente na membrana plasmática, sendo que esta enzima poderia estar auxiliando a abertura do canal Ca, permitindo a entrada do íon Fe e de outros divalentes. Segundo Reid *et al.* (1996), o raio iônico do metal é um parâmetro de grande importância na competição iônica em termos de absorção radicular, o que evidencia que os transportadores não são altamente específicos. Cataldo *et al.* (1978) têm sugerido que a absorção de Ni, que ocorre na soja, seja através dos mesmos transportadores de Cu e Zn.

No xilema e floema, o Ni é prontamente móvel e em algumas espécies de Fabaceae é ainda preferencialmente transportado para as sementes (FERNANDEZ, 2006). Na maioria das espécies, os teores foliares de Ni estão por volta de 1-10 mg kg<sup>-1</sup>. Níveis críticos de toxidez em plantas sensíveis estão por volta de 10 mg kg<sup>-1</sup>, já para plantas tolerantes por volta de 50 mg kg<sup>-1</sup>. Ainda em plantas supridas com uréia, o nível crítico para toxicidade pode aumentar ainda mais, como no caso do trigo que passou de 63 para 112 mg kg<sup>-1</sup> (WALQUER *et al.*, 1985). Para Paiva (2000), a toxidez de Ni expressa-se quando sua concentração na matéria seca das plantas é maior que 50 mg kg<sup>-1</sup>, à exceção das espécies acumuladoras (grande tolerância) e hiperacumuladoras como a *Alyssum serpyllifolium* (PRASAD, 2005).

Sua mobilidade nas diferentes espécies ainda não é bem conhecida. No trigo (*Triticum aestivum* L.), segundo Barbarick *et al.* (1995), após aplicações sucessivas de biossólido,

ocorreram aumentos lineares de Ni nos grãos, o que demonstra que este elemento apresentou mobilidade nessa espécie, deslocando-se da folha para o grão. Em estudos de campo, Wang *et al.* (1997) relataram que o acúmulo de Ni em plantas de trigo foi maior nas folhas do que nos colmos e grãos.

Collier *et al.* (2004), ao trabalharem com composto de lixo urbano, em aplicações sucessivas em goiaba, onde na maior dose foi aplicado um total de 440 Mg ha<sup>-1</sup> com teores médios de Ni de 110 mg kg<sup>-1</sup>, não observaram aumentos desse elemento em folhas e frutas de goiabeira (*Psidium guajava* L.) cv. Ogawa. Segundo dados apresentados pelos autores, houve diminuição nas concentrações de Ni em folhas (17,7 para 13,1 mg kg<sup>-1</sup>) durante 11 anos de utilização do composto, se comparado com a área de três anos de utilização.

Segundo Galdos *et al.* (2004), aplicando doses de 10,8 e 21,6 Mg de massa seca de biossólido por hectare, com concentrações médias de Ni de 31,6 mg kg<sup>-1</sup>, não houve aumento de Ni no solo no primeiro ano, aplicado um total de 341 e 682 g ha<sup>-1</sup>. Já para o ano seguinte, em uma segunda aplicação com as mesmas doses, os autores verificaram aumentos nos teores. De acordo com os mesmos autores, mesmo no segundo ano, não foi verificado aumento de Ni em tecido vegetal no milho, o que indica que a maior parte do Ni aplicado não se encontrava na forma disponível.

Segundo Revoredo *et al.* (2006), analisando as quantidades de Ni presente nas partes das plantas de sorgo (folha, colmo, raiz e grão), verificou-se que as quantidades desse metal se localizam em maior parte na raiz, vindo a seguir, no grão, na folha e no colmo, respectivamente. O comportamento das concentrações nas diversas partes da planta acompanhou os teores totais presentes dessa planta, com exceção apenas das folhas, em que ocorreu diminuição da concentração presente em seu tecido, conforme se aumentavam as doses de Ni.

Granato *et al.* (2004), ao aplicarem doses totais de 213 kg ha<sup>-1</sup> de Ni, via biossólido, em solos cultivados com milho, durante 13 anos de estudo, constataram que ao invés de aumento nas concentrações foliares de Ni, houve decréscimo. As concentrações de Ni em folhas diminuíram de 3,0 para 0,5 mg kg<sup>-1</sup> e em grãos de milho diminuíram de 1,6 mg kg<sup>-1</sup> para 0,9 mg kg<sup>-1</sup>.

Berton *et al.* (2006), ao trabalharem com feijão, aplicando diferentes doses de Ni no solo, na forma de sal inorgânico solúvel, observaram aumentos do Ni no solo, folhas e grãos

de feijão. Cabe salientar que, neste trabalho, o Ni foi aplicado via sal solúvel (Sulfato de Níquel).

Sendo assim, as concentrações e mobilidade desse elemento na planta, dependerão grandemente das quantidades prontamente disponíveis no solo. Se o Ni for absorvido em grandes quantidades, pode provocar distúrbios e até morte de plantas, conforme observado por Berton *et al.* (2006) em plantas de feijão, as quais morreram logo depois da emergência quando aplicadas dose de  $210 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ni. Poulik (1997) verificou que concentração de  $168 \text{ mg kg}^{-1}$  causou sintomas de toxicidade com subsequente morte de plantas de aveia. Por sua vez, concentrações de Ni no solo, menores do que  $56 \text{ mg kg}^{-1}$ , não reduziram a produção de espigas de aveia, mas, ao contrário, estimularam a produção.

Outros autores observaram que a adição de 120 a  $170 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ni, na forma de cloreto, em dois tipos de solo (argiloso e arenoso), influenciou negativamente o crescimento do rabanete (SIMON *et al.*, 2000). Em plantas de aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.) aplicações de  $2,5 \text{ mg Ni L}^{-1}$  provocou redução de 40% na altura de plantas e 48% na produção de matéria seca total (PAIVA *et al.*, 2001). Em plantas de ipê-roxo (*Tabebuia avellanedae*), de maneira geral, aplicações de 0, 42, 84, 169 e  $252 \text{ } \mu\text{mol de Ni L}^{-1}$  (utilizando o nitrato de Ni como fonte), observou redução nos teores de K, Ca, Mg, Mn e Zn e um aumento no teor de P, Cu e Fe (PAIVA *et al.*, 2003).

Em plantas de morango, Mikiciuk e Mikiciuk (2010) observaram que os frutos acumularam mais Ni do que em folhas. Wang e Lin (2003) observaram concentrações de Ni em frutos de morango entre 0,66 a  $1,45 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo que as maiores concentrações foram observadas na maior dose de composto orgânico.

### **3. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral foi avaliar a aplicação de um composto orgânico com concentrações de Ni acima do permitido pela legislação Brasileira, verificando seus efeitos para o solo, nutrição vegetal e capacidade de acúmulo em plantas de morango.

#### **4. APLICAÇÃO AO SOLO DE COMPOSTO ORGÂNICO COM ALTOS TEORES DE Ni: EFEITOS NO SOLO E CULTIVO DO MORANGO**

**RESUMO** – O uso de resíduo orgânico com elevado teor de metais pode promover a entrada do mesmo no ciclo biológico, via absorção pela planta. Contudo pode promover melhorias nas condições químicas do solo e planta. A biodisponibilidade de metais, como o Ni, aplicados com materiais orgânicos pode ser variável em função da concentração e formas do mesmo, bem como demais características intrínsecas dos resíduos. Objetivando-se avaliar o efeito de um composto orgânico com altos teores de níquel (Ni) (composto orgânico) e mineral (cloreto de níquel) na produção, qualidade, nutrição do morango, e nos aspectos químicos do solo, foi conduzido um experimento em vasos. Aplicaram-se seis doses de Ni 0, 9, 18, 36, 72 e 144 mg Ni kg<sup>-1</sup> de solo, através de um composto orgânico e um sal solúvel. Avaliaram-se os efeitos na produtividade, qualidade de frutos e composição química (macro e micronutrientes) em tecido da planta bem como efeitos no solo. A aplicação composto orgânico com altos teores de Ni proporcionou aumentos na produção e peso de frutos, já seu uso isolado mostrou decréscimos no peso de fruto. Na fonte mineral e nas maiores doses provocou clorose internerval. A cultura do morango mostrou uma alta sensibilidade a maiores concentrações de Ni. O composto orgânico promoveu incrementos no solo para MO, Ca, SB, CTC, V%, Zn, Mn e Fe, e comportamento inverso para Mg, bem como aumentos de Ca, Mn e Zn em tecido foliar e Zn nos frutos, e ausência de resposta foi verificado para fonte mineral.

**Palavras-chaves:** Metais pesados, fitotoxidez, bio sólido, resíduo orgânico.

**ABSTRACT** - The use of organic waste with a high metal content can promote entry of the same cycle, via absorption by the plant. However can promote improvements in the chemical conditions of soil and plant. The bioavailability of metals such as Ni, applied with organic materials may be variable depending on the concentration and the same shapes as well as other characteristics intrinsic to the residue. Aiming to evaluate the effect of an organic compound with high levels of nickel (Ni) (organic compost) and mineral (nickel chloride) in the production, quality, nutrition of the strawberry, and chemical aspects of soil, an experiment was conducted in vessels. Were applied dosis of Ni 0, 9, 18, 36, 72 and 144 mg

kg-1 Ni soil from an organic compound and a soluble salt. Evaluated the effects on production, fruit quality and composition (macro and micro) on plant tissue as well as effects on the soil. The application of organic compound with Ni content provided increases in production and fruit weight, since its use alone showed a decrease in fruit weight. In the mineral source and larger doses caused interveinal paling. The strawberry crop showed high sensitivity to higher concentrations of Ni. The organic compost increases the soil for OM, Ca, SB, CEC, V%, Zn, Mn and Fe, and Mg to the opposite behavior, as well as increases in Ca, Mn and Zn in leaf tissue and Zn in fruits, and no response was observed for mineral source.

**Keywords:** Heavy metals, phytotoxicity, sewage sludge, organic waste.

#### 4.1 INTRODUÇÃO

O uso de biossólidos de diferentes constituições químicas na agricultura tem demonstrado grande potencial como fonte alternativa de nutrientes (Mello; Vitti, 2002). Sua utilização promove incrementos no solo da matéria orgânica (Corrêa et al., 2010) e nos teores de Ca, Mg, P, K e pH (Mello; Vitti, 2002; Galdos et al., 2004; Chueiri et al., 2007; Kitamura et al., 2008; Rodrigues et al., 2011). Ao mesmo tempo em que melhoram diversas propriedades do solo, estes materiais promovem aumentos da produtividade de diversas culturas hortícolas, como o tomate (Mello; Vitti, 2002), brócolis (Perez-Murcia et al., 2006), couve (Rocha et al., 2003) e alface (Lopez et al., 2005).

Contudo, um dos efeitos negativos da utilização de biossólidos é o incremento de metais pesados no sistema solo-planta, como por exemplo, o Ni (níquel) (Oliveira, 2000). Uma das formas de utilização, quando estes apresentam altas concentrações de Ni, é promover sua diluição com materiais orgânicos, produzindo um composto orgânico, o que diminui seu potencial contaminante (Richard et al., 1997) criando uma alternativa viável de sua utilização.

A disponibilização do Ni adicionado via composto orgânico para as plantas é complexa (Santos et al., 2006), sendo dependente de sua concentração, forma química e da interação com outros micronutrientes (Fuentes et al., 2004). Os compostos orgânicos tem elevada afinidade por metais pesados, podendo diminuir sua disponibilidade por incremento na adsorção específica (Yassen et al., 2007), alteração na acidez e adição de nutrientes que podem precipitar o Ni alterando sua absorção pela planta (Misra e Pande, 1974). Assim, a

simples adição do Ni no solo não é garantia do aumento de sua absorção pela planta (Richard et al., 1997). Espera-se que a o Ni quando adicionado através de materiais orgânicos seja menos biodisponível e deletério a planta que a simples contaminação do solo, como por exemplo, com uma fonte solúvel do metal.

A planta também apresenta mecanismos para reduzir a fitotoxidez pelos metais pesados, limitando a absorção e redistribuições destes elementos (Richard et al., 1997) das raízes para as folhas e órgãos reprodutivos, tornando a possibilidade de toxidez incerta (Santos et al., 2011). O Ni em baixas concentrações na planta é considerado essencial (Pires et al., 2006) participando de processos metabólicos como ativador da urease (Wood et al., 2006). Já em altas concentrações interfere na absorção de outros elementos químicos (Paiva et al., 2003) e pode provocar distúrbios fisiológicos graves até mesmo a morte de plantas (Paiva et al., 2001; Simon et al., 2002; Berton et al., 2006). A concentração de Ni em tecido vegetal (folha) pode variar entre espécies com valores de 0,05 até 11.700 mg kg<sup>-1</sup> (Brooks et al., 1990).

O morangueiro apresenta alta exigência em adubação orgânica (Santos; Medeiros, 2003), sendo amplamente plantado próximo a centros urbanos, o que indica um grande potencial de utilização de compostos orgânicos no seu cultivo. Todavia, não existem informações sobre o Ni nesta espécie. Assim, o objetivo foi avaliar os efeitos aplicação de um composto orgânico com altos teores de Ni na qualidade, produção e nutrição do morangueiro bem como nas características químicas do solo,

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi instalado em abril de 2009, no município de Campo Largo (PR), nas coordenadas 25° 27' 34'' latitude e 49° 31' 40'' longitude, em um local com altitude de 956 m e clima classificado como subtropical úmido mesotérmico conforme classificação de Köppen.

O trabalho foi conduzido em um local aberto, utilizando-se vasos de 7,5 dm<sup>3</sup> com diâmetro de 30 cm. Um Cambissolo Háptico Tb Distrófico (EMBRAPA, 2006) foi utilizado como substrato para preenchimento dos vasos. Foi retirado de uma área em pousio entre uma profundidade de 0 a 50 cm. O solo foi homogeneizado para retirada de uma amostra para realização de análises químicas de macro e micro nutrientes (Tabela 4.2.1), conforme



metodologia descrita em Camargo et al. (2009). Os resultados foram usados para correções de pH (aplicado o equivalente a 10 Mg ha de calcário dolomítico) e adubação (nitrogênio,  $P_2O_5$  e  $K_2O$  nas doses de 40, 260 e 80 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente), conforme recomendado para a cultura do morango pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC (2004). O corretivo para acidez e adubação foram misturados ao solo antes do preenchimento dos vasos e da aplicação das doses.

Tabela 4.2.1 - Análise química do solo utilizado no experimento

Parâmetros			
pH (água)	4,4	MO (g kg <sup>-1</sup> )	40
P (mg dm <sup>-3</sup> )	0,1	V (%)	20
	mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>		
Ca	13	Mg	6
Soma de Bases	21	H + Al	105
K	2	CTC	126
	mg kg <sup>-1</sup>		
B	0,06	Mn	1,25
Cu	0,95	Zn	0,35
Fe	52	Ni	0,37

O composto orgânico utilizado foi oriundo da Região Metropolitana de Curitiba, da indústria petroquímica. Este foi formado pelo resíduo gerado na área industrial mais o esgoto das instalações que formam o complexo industrial. O lodo gerado foi tratado pelo processo de alcalinização com hidróxido de cálcio e parcialmente seco, formando ao final um material pastoso (biossólido). O biossólido foi misturado com casca de pinus na proporção de 80% de casca para 20% de biossólido. Para facilitar e acelerar o processo de compostagem recebeu ainda 0,08% de ureia. A compostagem com casca de pinus teve como objetivo principal reduzir, por efeito de diluição, as concentrações de Ni que mesmo assim ficou acima (720 mg kg<sup>-1</sup>, Tabela 4.2.2) do permitido na legislação (CONAMA, 2006) que é de 420 mg kg<sup>-1</sup>.

O material formado (composto orgânico) ficou compostando por aproximadamente 180 dias em uma área descoberta. Amostras em oito pontos diferentes do montante (7 m<sup>3</sup>) do composto orgânico (CO) foram coletadas e misturadas. A amostra composta foi submetida à análises químicas (Tabela 4.2.2): A amostra foi digerida pela mistura nitro-perclórica e a leitura dos elementos foi realizada por espectrometria de absorção atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES); a matéria orgânica foi determinada por combustão em

via seca, medindo-se a subsequente a evolução do gás carbônico; para o nitrogênio a amostra foi inicialmente digerida com ácido sulfúrico concentrado e a solução posteriormente destilada em Kjeldahl e determinada via titulação; o fósforo foi determinado em espectrofotômetro, conforme metodologia descrita em Camargo et al. (2009).

Tabela 4.2.2 – Análise química do composto orgânico utilizado no experimento

Parâmetros			
Relação C/N	17,8	Umidade (%)	3,7
pH (água)	7,6	CO (g kg <sup>-1</sup> )	87
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	0,5		
	Macronutrientes (g kg <sup>-1</sup> )		
N	4,9	Mg	1,5
P	0,7	K	1,9
Ca	68,7	S	1,0
	Micronutrientes (mg kg <sup>-1</sup> )		
B	34,8	Mn	278
Cu	20,0	Zn	234
Fe	10,1	Pb	12
Cd	0,5	Cr	23
Ni	720		

Foram avaliadas seis doses de Ni, aplicadas via composto orgânico (fonte orgânica) e para isolar o efeito do Ni nas plantas aplicaram-se as mesmas doses via sal solúvel, utilizando o cloreto de Ni como fonte (fonte mineral). As doses aplicadas foram de: 0; 9, 18, 36, 72 e 144 mg de Ni para cada kg de solo, equivalentes a uma aplicação de 0, 50, 100, 200, 400 e 800 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de CO. Estas foram definidas com base nos limites permitidos pelos órgãos ambientais (máximo 72 kg de Ni ha<sup>-1</sup>) sendo que as três primeiras doses ficaram dentro do permitido pela legislação. As doses de Ni (fonte orgânica e mineral) foram misturadas com o solo até completar um volume de 7,5 dm<sup>3</sup> de solo e colocadas em vasos para posterior plantio das mudas de morango.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com duas fontes de Ni (fonte orgânica e mineral) seis doses, quatro repetições, sendo que cada repetição foi composta por cinco plantas (uma planta por vaso), totalizando 240 unidades experimentais.

Uma muda de morango (*Fragaria x ananassa* Duch) da cultivar Camarosa, a mais cultivada na região, foi plantada em cada vaso e conduzida durante todo o ciclo (aproximadamente 180 dias), seguindo a recomendação de manejo preconizada pela

EMBRAPA (2005). A adubação de cobertura foi realizada com ureia aplicando-se o equivalente a  $40 \text{ kg ha}^{-1}$ , fracionada em três aplicações e doses calculadas por planta com base no total de plantas por ha.

A produtividade foi baseada na contagem total do número e peso de frutos por planta. A colheita iniciou-se em julho e manteve-se até dezembro, sendo realizadas duas a três vezes por semana, conforme produção, sendo coletadas na fase de maturação comercial (epiderme 75% vermelha). Foram avaliadas, ainda, em duas coletas de fruto, uma no meio e uma no final do ciclo, a qualidade dos frutos. Os frutos foram selecionados aleatoriamente em cada coleta, em ponto de colheita, sendo cortados e colocados em centrífuga para obtenção do suco, de onde se determinaram a acidez titulável por titulação de neutralização e teor de sólidos solúveis por refratometria (AOAC, 1990).

A terceira e quarta folha recém-desenvolvida e sem pecíolo de cada planta no início do primeiro florescimento foram coletadas e submetidas à análise química. Os teores de Ca, Mg, K, P, Fe, Mn, Zn, B, Cu e Ni nas folhas foram extraídos por calcinação das amostras a  $550^\circ\text{C}$  e solubilização em  $\text{HCl}$  3 molar  $\text{L}^{-1}$  (Martins e Reissman, 2007). Para o Ni dobrou-se a quantidade de matéria seca para digestão (2,5 g) a seco e o extrato foi filtrado em um volume quatro vezes inferior, aumentando-se oito vezes a concentração no filtrado. Os elementos foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica convencional por chama ar/acetileno. O P foi determinado pelo método colorimétrico e os teores totais de C e N foram avaliados por meio da combustão seca, conforme metodologia descrita em Silva (1999).

Ao final do ciclo do morango, os vasos que formaram cada tratamento foram abertos e o solo homogeneizado para obtenção de amostras para análise química de macro e micronutrientes, pH, Al e Matéria orgânica conforme metodologia já descrita acima. As plantas foram divididas e raiz, coroa e parte aérea sendo lavadas, secas e pesadas para quantificação da matéria seca.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e quando constatada significância pelo teste F, as médias foram testadas dentro de fontes pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro e dentro de doses por modelos de regressão de 1° e 2° grau.

### 4.3 RESULTADOS

Os resultados sobre produtividade e peso de frutos (Figura 4.3.1) indicaram resposta diferenciada entre fonte e dose de Ni. Aumentos lineares na produção e no peso médio de frutos foram observados quando da aplicação do composto orgânico, ambos superiores aos valores observados para fonte mineral. A fonte mineral teve efeito negativo com decréscimos lineares no peso médio de frutos e ausência de efeito sobre a produtividade. O número de frutos não foi afetado pelas doses e fontes de Ni.

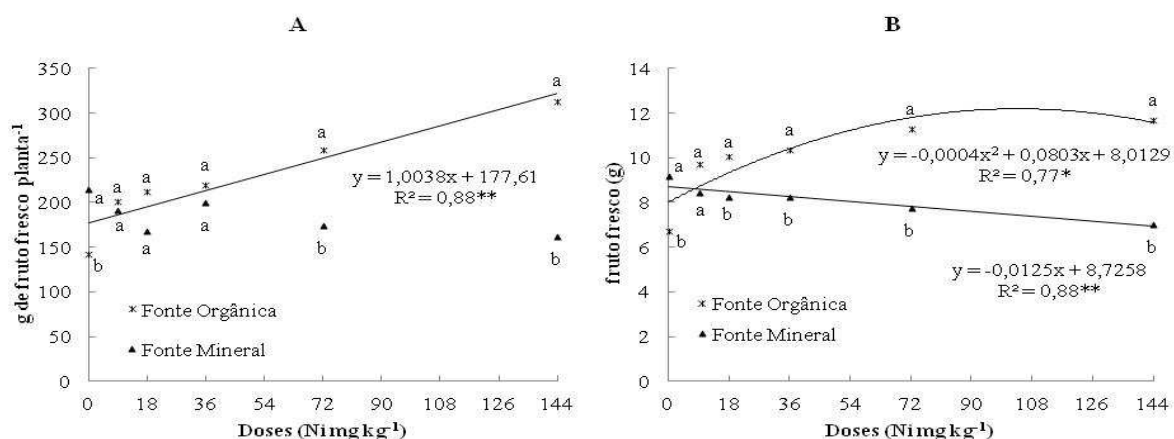


Figura 4.3.1 (A) Produtividade média por planta e (B) peso médio de frutos frescos em função de diferentes fontes e doses de Ni. Letras diferentes para mesma dose indica resultado significativo para fontes. \* e \*\* Significativo ao nível de 1 e 5 % respectivamente.

Ausência de efeitos de doses e fontes também ocorreu para os parâmetros, matéria seca, acidez titulável e sólidos solúveis (Tabela 4.3.3).

Tabela 4.3.3 – Média de ambas as fontes para sólidos solúveis, acidez titulável, matéria seca (MS) raiz, coroa, parte aérea e total

Parâmetros avaliados	Doses de Níquel (mg kg <sup>-1</sup> )					
	0	9	18	36	72	144
Número de frutos planta <sup>-1</sup>	22	22	21	22	23	25
Sólidos solúveis	7,2	7,2	7,1	6,7	7,5	7
Ácidez (meq 100 mL <sup>-1</sup> )	7,1	6,7	7	7,1	7,7	8,1
MS de raiz planta <sup>-1</sup> (g)	4,2	3,6	3,5	3,5	3,9	3,4
MS de coroa planta <sup>-1</sup> (g)	2,4	2,3	2,2	2,1	2,4	2,4
MS aérea planta <sup>-1</sup> (g)	12	11	10	10	12	11
MS Total planta <sup>-1</sup> (g)	18	17	16	16	18	17

Ausência de letras indica não significância dos dados pelo teste de Tukey ao nível de 5%

A adição de Ni no solo resultou em aumentos lineares na sua disponibilidade para ambas as formas aplicadas (Figura 4.3.2). No entanto, houve diferença entre as mesmas quanto ao grau de aumento, tendo a fonte orgânica menor incremento em função das doses de Ni aplicada.

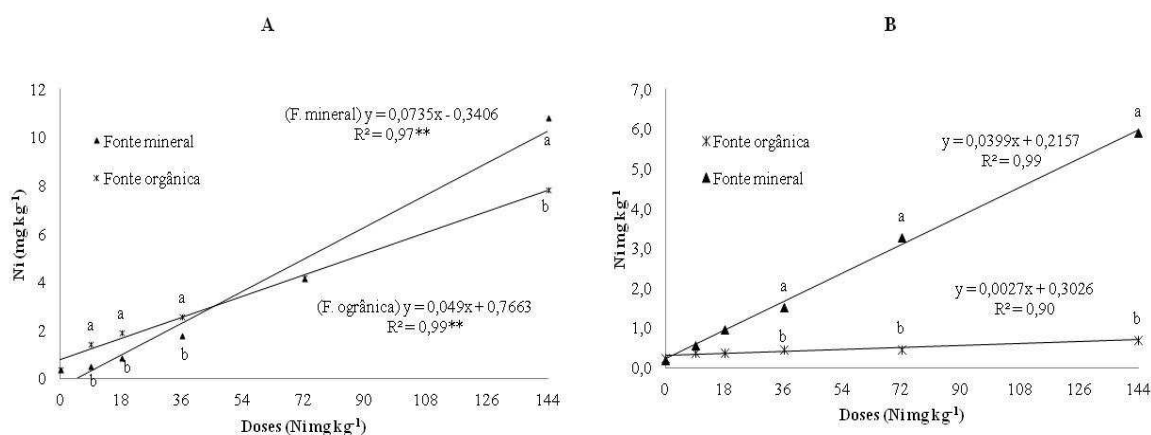


Figura 4.3.2. (A) Teor de Ni disponível no solo (extração com DTPA), e (B) teor total em folhas de morango, em função de doses e fontes de Ni aplicado ao solo. Letras diferentes ou ausentes para mesma dose indica significância ao nível de 5% e não significativo, respectivamente. **\*\*** Significativo ao nível de 1%.

Os teores de Ni nas folhas variaram em função da fonte e doses, com acréscimos lineares e em maior intensidade para aplicação da fonte mineral, confirmando a maior disponibilização do Ni com a aplicação desta (Figura 4.3.2).

Não se observaram efeitos fitotóxicos nas plantas quando o Ni foi aplicado via fonte orgânica. No entanto nas duas maiores doses da fonte mineral ocorreram sintomas de toxidez, caracterizados por clorose internerval nas folhas mais velhas (Figura 4.3.3). O aparecimento do sintoma ocorreu na fase inicial da formação foliar e se manteve até sua queda.

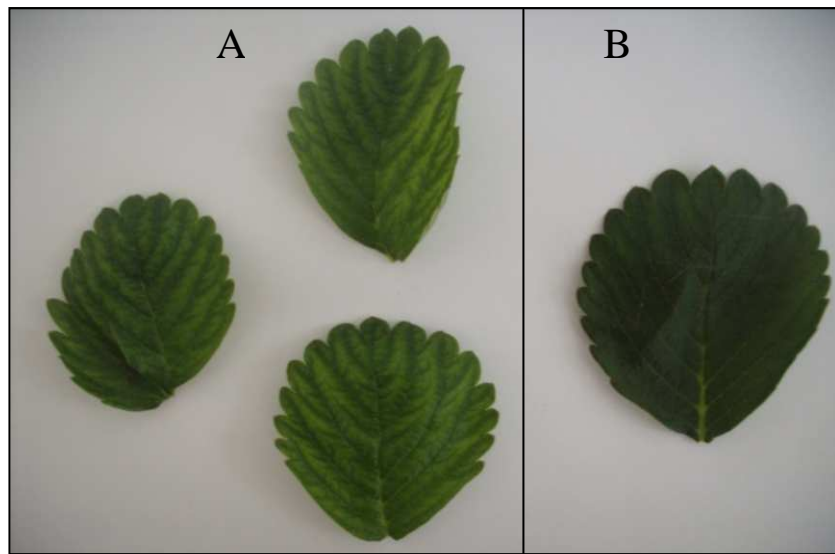


Figura 4.3.3 – Folíolos de morango apresentando sintomas de toxidez de Ni (A) e sem sintomas (B).

O efeito do uso da fonte orgânica proporcionou aumento da maioria das propriedades química do solo, tais como: matéria orgânica (MO), Ca, SB, CTC, V%, Zn, Mn e Fe. O inverso foi verificado para Al e Mg (Figura 4.3.4) e ausência de efeito para pH, P e K. O uso da fonte mineral não promoveu alteração em nenhuma das propriedades químicas avaliadas.

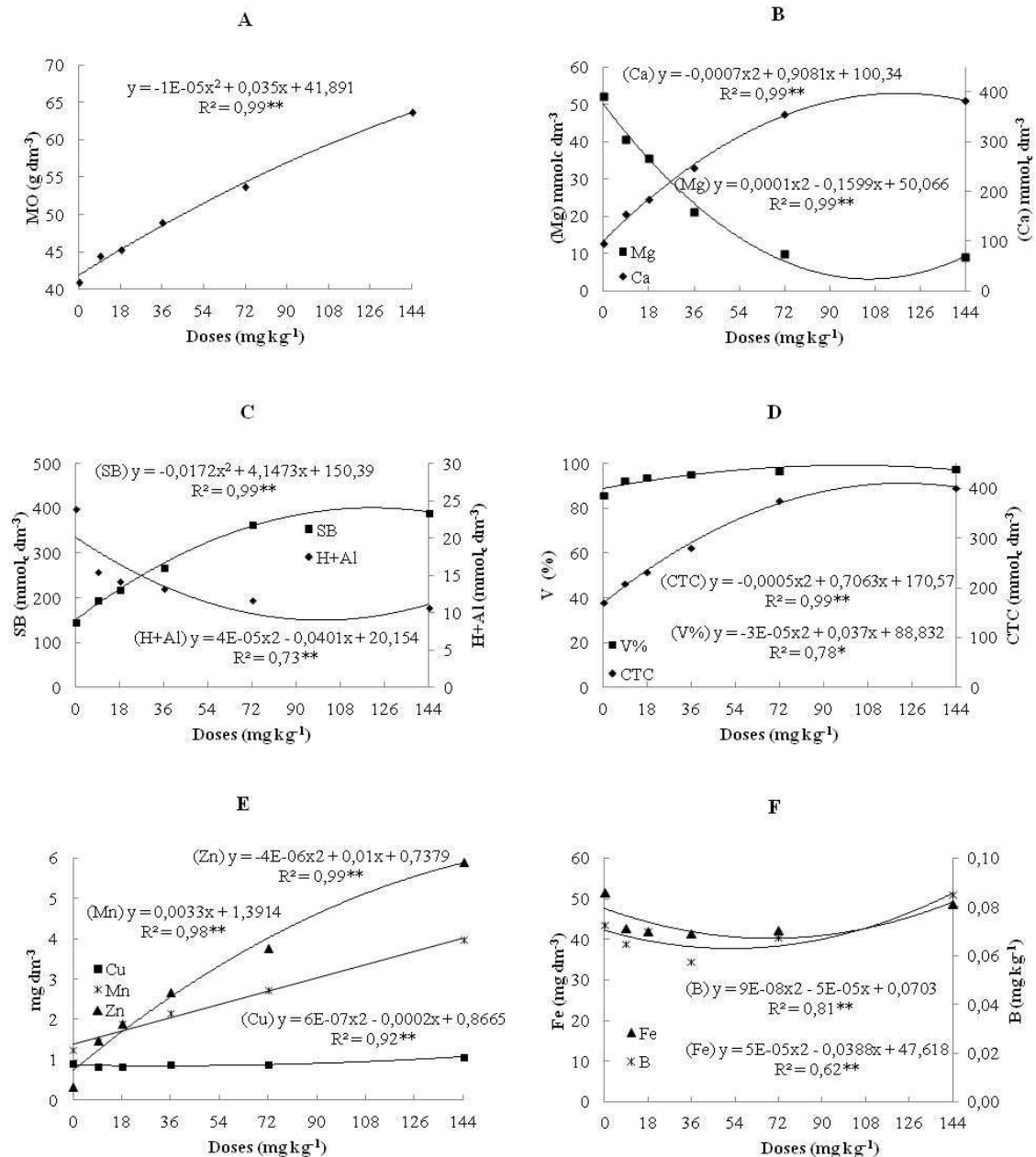


Figura 4.3.4 – Média dos valores de (A) MO, (B) Ca, Mg, (C) SB, H + Al, (D) V%, CTC, (E) Cu, Mn, Zn e (F) B e Fe no solo em função de doses crescentes da fonte orgânica. \*\* Significância ao nível de 1%, \* Significância ao nível de 5%.

Houve aumentos lineares para Ca, Mn e Zn e diminuições para K nas folhas de morango, com a aplicação de doses crescentes de composto orgânico (Figura 4.3.5). Enquanto os teores de P, Mg e Cu não foram alterados, independentemente da fonte e dose aplicada. Na

análise de médias o Fe apresentou maiores concentrações na fonte mineral, e o Cu maiores na fonte orgânica (Figura 4.3.6).

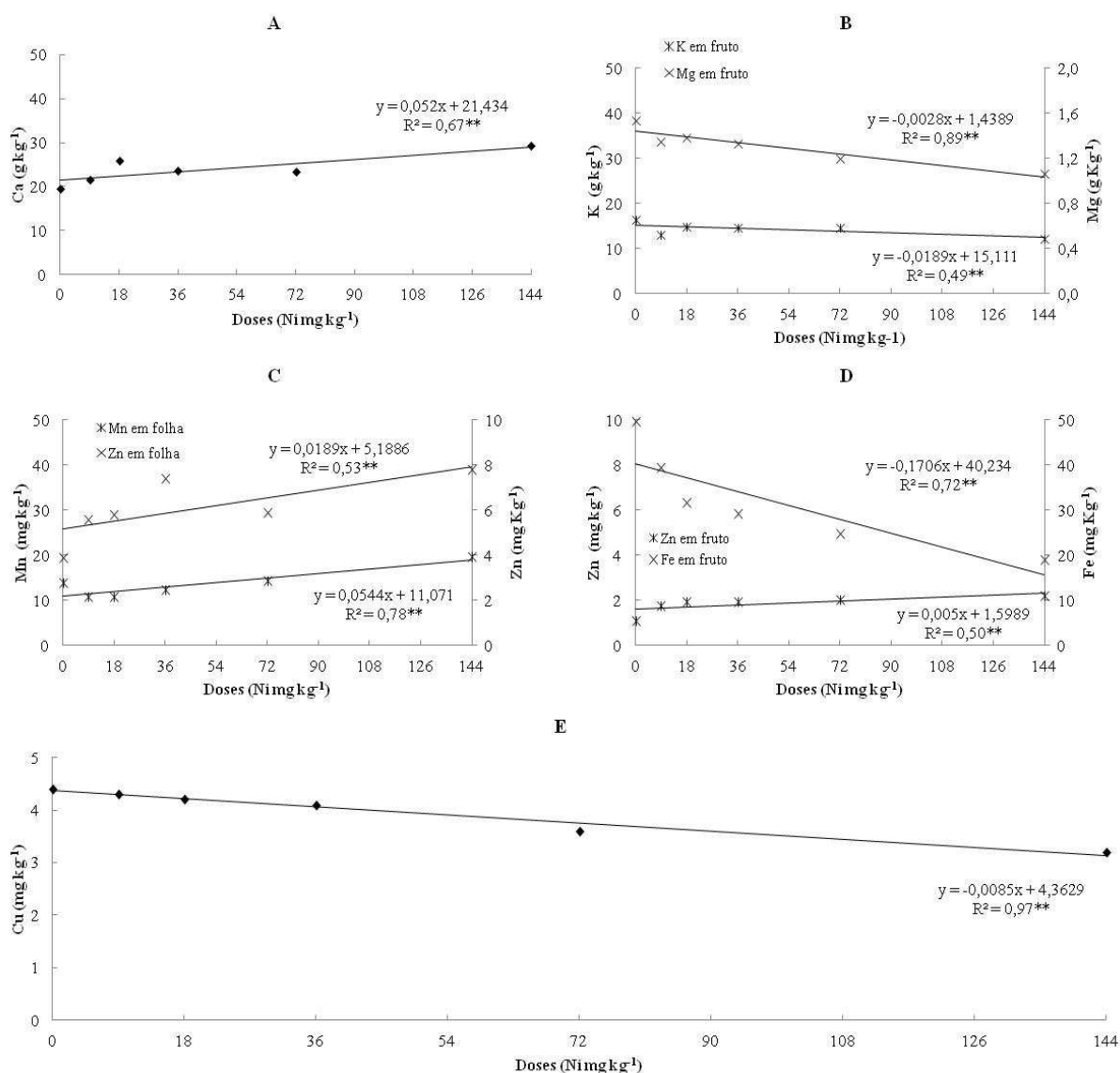


Figura 4.3.5 – Valores médios de (A) Ca na folha (média de ambas as fontes), (B) K e Mg em fruto, (C) Mn e Zn em folha, (D) Zn e Fe em fruto e (E) Cu em fruto (média de ambas as fontes) na aplicação de Ni via fonte orgânica. \*\*, \* Significância ao nível de 1% e 5% respectivamente.

Na análise química de frutos (Figura 4.3.5) constatou-se diminuições para o Mg e K quando da aplicação da fonte orgânica, e diferenças na média, restrita para fontes com



aumentos para o Ca (Figura 4.3.6) em função das doses. Não houve diferenças significativas para P, N e C, quando da aplicação do Ni foi via fonte orgânica.

A aplicação da fonte mineral de Ni proporcionou maiores teores de K e Fe na folha e de Mn no fruto em relação a fonte orgânica, que por sua vez aumentou os teores de Cu na folha e Ca em fruto (Figura 4.3.6).

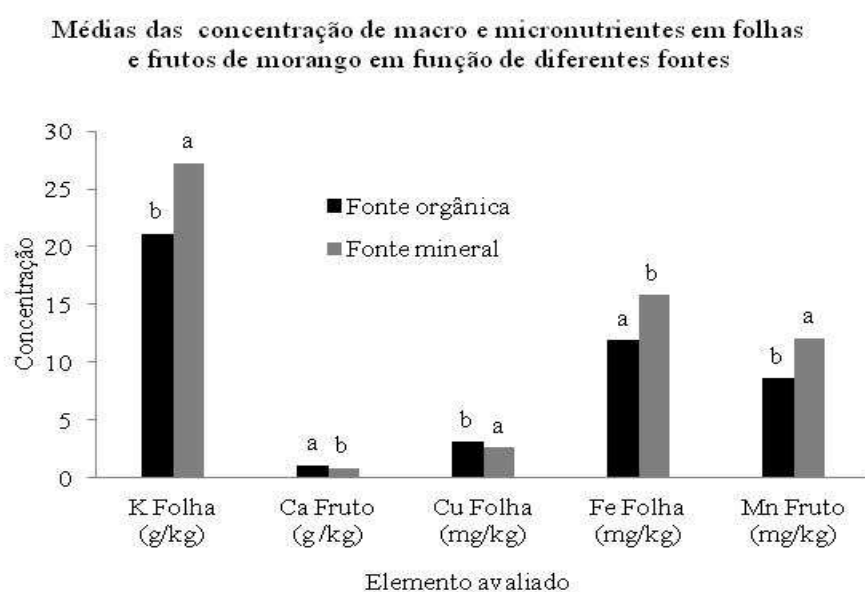


Figura 4.3.6 – Média das concentrações de macro e micronutrientes em tecido de folha e fruto de morango submetido a diferentes fontes e doses de Ni. Letras diferentes na média de fontes indicam significância pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

#### 4.4 DISCUSSÃO

Os efeitos positivos da aplicação do CO, mesmo com elevado teor de Ni, na produção e peso médio de frutos (Figura 4.3.1) foram expressivos e consistentes. Estes aumentos estão relacionados aos efeitos benéficos dos resíduos orgânicos sobre a produtividade, já demonstrado em diferentes culturas (Bovi et al., 2007; Chueiri et al., 2007; Kitamura et al., 2008; Corrêa et al., 2010; Rodrigues et al., 2011), sendo consequência das melhorias nas características químicas, bem como por prováveis mudanças físicas e biológicas do solo. Dessa forma, o elevado teor de Ni no composto não influenciou negativamente a produção. Corroborando com resultados obtidos neste estudo, Mello et al. (2007) utilizando biossólido

com altas concentrações de Ni, também não observaram efeitos tóxicos, relatando a complexação do Ni no material.

A menor disponibilidade do Ni no solo quando aplicado através da fonte orgânica em relação a fonte mineral (Figura 4.3.2) está relacionada à maior adsorção específica por moléculas orgânicas, o que pode limitar sua absorção pelas plantas (Mellis et al., 2004), e desta forma, diminuir os efeitos tóxicos mesmo em altas concentrações no solo. Segundo Misra e Pande (1974), a adição de matéria orgânica no solo resultou na solubilização do Ni nativo, apenas durante os primeiros dias de sua decomposição, devido à produção de vários ácidos orgânicos, e com o passar do tempo o Ni tornava-se cada vez mais indisponível, formando complexos insolúveis com a matéria orgânica.

Já a adição de Ni via fonte mineral, mostrou tendência à quedas no peso médio de frutos conforme se aumentaram as doses aplicadas (Figura 4.3.1). Isto implica em frutos menores o que pode limitar a sua comercialização. A variação na produtividade certamente esteve associada ao peso de fruto. Borges e Coutinho, (2004) observaram efeitos tóxicos para as plantas, quando da aplicação de Ni via fonte solúvel, indicando uma maior fitodisponibilidade.

A ausência de alterações na qualidade dos frutos (acidez titulável e sólidos solúveis) quando do uso de CO indica que tais parâmetros são menos susceptíveis as alterações quando comparados à produtividade (Tabela 4.3.3). Hargreaves et al. (2008), comparando sistemas orgânicos (uso de resíduos orgânicos) e convencionais, não observaram alteração na qualidade de frutos de morango (Sólidos solúveis). Contudo, Camargo et al. (2009) em sistemas orgânicos observaram aumentos no teor de sólidos solúveis e acidez titulável na cultivar camarosa.

A clorose apresentada pelas folhas de morango (Figura 4.3.3) também foram observadas por outros autores (Gazewska et al., 2007; Pandey; Gopal 2010) devido à toxidez de Ni. A clorose das folhas podem ser resultado de uma redução na síntese e na degradação oxidativa acelerada de pigmentos de cloroplastos pelo Ni (Pandey; Gopal, 2010). As concentrações médias de Ni observadas por Mikiciuk e Mikiciuk (2010) em tecido foliar de morango foram de  $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . Wood et al. (2006) consideraram Ni tóxico para rabanete em concentrações acima de  $120 \text{ mg kg}^{-1}$ , e em pecan, os mesmos autores verificaram sintomas de carência em valores de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Paiva (2003) relatou que a toxidez de Ni em ipê-roxo se

expressou quando sua concentração na folha foi maior que  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Algumas espécies, consideradas tolerantes, podem chegar a valores de 1000 até  $11700 \text{ mg kg}^{-1}$  (Brooks et al., 1990; Prasad, 2005). Dessa forma, o morango apresentou uma alta sensibilidade ao Ni, mostrando sintomas de toxidez com níveis médios na folha inferiores ( $5,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) aos encontrados em diferentes trabalhos, bem como não mostrou sintomas de carência com teores na folha inferiores a  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  conforme relatado por WOOD et al. (2006) em peca.

Não se observou efeito de competição do Ni com outros elementos, visto a aplicação da fonte mineral não ter mostrado diferenças na absorção dos elementos químicos (dados não apresentados). Em plantas de ipê-roxo (*Tabebuia avellanedae* Lorentz ex Griseb), de maneira geral, Paiva et al. (2003) observaram redução nos teores de K, Ca, Mg, Mn e Zn e um aumento nos teores de P, Cu e Fe com aplicações de Ni. Em plantas de tomate Palacios et al. (1998) verificaram que o Ni restringiu a absorção de P, aumentou a absorção de K e diminuiu significativamente a absorção de Mg, Fe, Mn, Cu e Zn, sendo que o Mn sofreu a maior restrição.

Provavelmente, os efeitos de inibição ou aumento na absorção de outros nutrientes pelo Ni são expressos quando os níveis de toxidez são mais altos, e assim interferindo de uma forma mais severa no metabolismo de absorção, e não observados quando os níveis fitotóxicos estão próximos ao limite de tolerância da espécie, que é o que provavelmente possa ter ocorrido neste estudo com a cultura do morangueiro.

Os aumentos proporcionados na MO no solo (Figura 4.3.4) estão relacionados à aplicação do CO, conforme também observado por outros autores (Bovi et al., 2007; Corrêa et al., 2010). Ainda, aumentos na MO alteram o complexo coloidal, gerando moléculas de alta estabilidade e cargas de superfície o que normalmente provocam um aumento significativo da CTC do solo (Bezerra et al., 2006), conforme observado nesse trabalho (Figura 4.3.4).

Os aumentos dos teores de Ca, Mn, Cu, Zn e Fe no solo (Figura 4.3.4) estão relacionados aos elevados aportes destes elementos via a aplicação do CO, sendo estes aumentos mais expressivos para Ca e Zn. Ainda os aumentos no Ca também refletiram na SB e V%, corroborando com resultados obtidos por Rodrigues et al. (2011). Já Kitamura et al. (2008) não observaram aumentos para o Ca, e atribuíram este fato a não estabilização química do lodo o que diminui as concentrações de Ca no material utilizado. Outros autores

demonstraram aumentos nos teores de Zn (Corrêa et al., 2010), Mn, Fe (Teixeira et al., 2007), Cu (Chiaradia et al., 2009) no solo após aplicação de bio sólidos.

As diminuições nos valores da acidez potencial (Figura 4.3.4) estão relacionadas a reações de moléculas orgânicas com o solo, estando pouco relacionado ao pH, pois o mesmo não diferiu (dados não apresentados) no solo. A ausência de resposta para o pH está relacionada a um valor já elevado no solo, devido à sua correção antes do plantio das mudas (pH médio 6,7), aliado ainda, às reações ácidas geradas pela biodecomposição da matéria orgânica e reações de nitrificação, limitando o aumento do pH (Franchini et al., 2001). Corrêa et al. (2010) também não observaram respostas no pH do solo, após utilização de bio sólido compostado.

As diminuições do Mg (Figura 4.3.4) no solo em função da aplicação da fonte orgânica está relacionada às maiores concentrações desse elemento no solo. Em virtude do aumento das doses de Ni na fonte orgânica foi necessário diminuir o volume de solo nos vasos e desta forma promovendo quedas deste elemento. Mello e Vitti (2002) não observaram alterações no Mg no solo com aplicação de um composto orgânico. Ausência de efeito para o K esta relacionado a baixas concentrações deste em bio sólido (Simonete et al., 2003). Ainda, o K possui alta solubilidade mesmo em compostos orgânicos, o que diminui grandemente suas concentrações analisadas no solo ao final do experimento, dificultando o aparecimento de respostas. Kitamura et al. (2008), observaram ausência de respostas para o K com aplicação de lodo.

Os aumentos dos teores de Ca em tecido vegetal, quando usado o CO, eram esperados, dado ao aumento mostrado no solo. O inverso ocorreu para K e Mg (com diminuições e ausência de resposta, respectivamente) estando relacionadas à concentração do elemento na fonte orgânica e a respostas mostradas para o solo. Chiaradia et al. (2009), no entanto não observou efeitos nas concentrações foliares para Mg e K em mamona.

Os aumentos de uma forma geral para Zn e Mn na folha e Zn no fruto com a aplicação do composto orgânico (Figura 4.3.5 e 4.3.6), também tiveram relação com as concentrações no CO (Figura 4.2.2) bem com os aumentos proporcionados no solo (Figura 4.3.4). Segundo Paganini et al. (2004), grandes quantidades de Zn podem ser fixadas na fração orgânica do solo, porém grande parte do Zn disponível no solo está associada com a matéria orgânica, o que muitas vezes afeta a disponibilidade deste elemento (André et al., 2003). Já para o Mn,

Trindade et al. (1996) observaram menor absorção pelas plantas, mesmo quando os teores totais desse elemento no solo haviam aumentado.

As baixas variações no solo para o Fe e Cu (Figura 4.3.4) também foram acompanhadas nas folhas. Apenas para os frutos as variações para o Fe foram maiores, o que pode indicar diferença na translocação deste elemento na planta (Figura 4.3.5). Barros et al. (2011) não observaram alteração de Fe na parte área de milho, mesmo quando os teores no solo aumentaram. Já, Gomes et al. (2007) relataram aumentos significativos na concentração de Fe nas folhas de milho, em função de doses de lodo de esgoto. Santos et al. (2011) não observaram alterações em tecido vegetal para Cu, Fe e Zn, sendo que as concentrações no solo sofreram aumentos significativos com a aplicação de resíduos orgânicos.

#### **4.5 CONCLUSÕES**

- As aplicações de Ni, na maior dose, foram tóxicas ao morangueiro
- Aplicações de composto orgânico, em quantidades totais de 3,8 e com concentrações de 1,7 vezes acima do máximo permitido, proporcionaram aumentos na produção e peso de frutos.
- A cultura do morango mostrou alta sensibilidade a maiores concentrações de Ni.
- O composto orgânico promoveu incrementos no solo para MO, Ca, SB, CTC, V%, Zn, Mn e Fe, e diminuições nos teores de Mg, bem como aumentos de Ca, Mn e Zn em tecido foliar e Zn para frutos.
- Doses elevadas de Ni não interferiram na absorção de outros elementos na planta

#### **4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AOAC. (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). Official methods of analysis. 16.ed. Washington: AOAC, 1995.

ANDRÉ, E. M.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; S. PALMA, L. A. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* spp cv. tifton-85. Rev. Bras. Cienc. Solo, 27:451-459, 2003.

BARROS, I. T.; ANDREOLI, C. V.; SOUZA JUNIOR, I. G. de; COSTA, A. C. S. da. Avaliação agrônômica de bio sólidos tratados por diferentes métodos químicos para aplicação na cultura do milho. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 15:630-638, 2011.

BERTON, R. S.; PIRES, A. M. M.; ANDRADE, S. A. L. de; ABREU, C. A. de; AMBROSANO, E. J.; SILVEIRA, A. P. D. da. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 41:1305-1312, 2006.

BEZERRA, F. B.; OLIVEIRA, M. A. C. L.; PEREZ, D. V.; ANDRADE, A. G.; MENEGUELLI, N. A. Lodo de esgoto em revegetação de área degradada. *Pesqui. Agropecu. Bras.*, 41:469-476, 2006.

BOVI, M. L. A.; GODOY JÚNIOR, G.; COSTA, E. A. D.; BERTON, R. S.; SPIERING, S. H.; VEJA, F. V. A.; AGUIAR, M.; CEMBRANELLI, R.; MALDONADO, C. A. B. Lodo de esgoto e produção de palmito em pupunheira. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 31:153-166, 2007.

BROOKS, R. R.; REEVES, R. D.; BAKER, A. J. M.; RIZZO, J. A.; FERREIRA, H. D. The Brazilian serpentine plant expedition (BRASPEX), 1988. *Natl. Geogr. Res.* 6:205-219, 1990

CAMARGO, L. K. P.; RESENDE, J. T. V.; GALVÃO, A. G.; BAIER, J. E.; FARIA, M. V.; CAMARGO, C. K. Caracterização química de frutos de morangueiro cultivados em vasos sob sistemas de manejo orgânico e convencional. *Semina*, 30:993-998, 2009.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 2009. 77 p.

CHIARADIA, J. J.; CHIBA, M. K.; ANDRADE, C. A. de; OLIVEIRA, C. de; LAVORENTI A. Produtividade e nutrição de mamona cultivada em área de reforma de canavial tratada com lodo de esgoto. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 33:701-709, 2009.

CHUEIRI, W. A.; SERRAT, B. M.; BIELE, J.; FAVARETTO, N. Lodo de esgoto e fertilizante mineral sobre parâmetros do solo e de plantas de trigo. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 11:502-508, 2007.

COMISSÃO DE QUÍMICA FERTILIDADE DE SOLO-RS/SC. Recomendações de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo 10<sup>o</sup> ed. Porto Alegre, 400 pg. 2004.

CORRÊA, R. S.; SILVA, L. C. R.; BAPTISTA, G. M. M.; SANTOS, P. F. dos. Fertilidade química de um substrato tratado com lodo de esgoto e composto de resíduos domésticos. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 14:538–544, 2010.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa Informação tecnológica, 1999. 412p

EMBRAPA. Sistema de produção do Morango-Nutrição, calagem e adubação. 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Morango/SistemaProducaoMorango/index.htm> > Acessado em 10/05/2009.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2006. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, 306 p.

FRANCHINI, J. C.; GONZALEZ-VILA, F. J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. *Plant Soil*, 231:55-63, 2001.

FUENTES, A.; LLORENS, M.; SAEZ, J.; AGUILAR, M. I.; ORTUNO, J. F.; MESSEGUER, V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges. *J. Hazard. Mater.*, 108:161-169, 2004.

GALDOS, M. V.; DE MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 28:569-577, 2004.

GOMES, S. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDO, C. M. Produtividade e composição mineral de plantas de milho em solo adubado com lodo de esgoto. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 11:459-465, 2007.

HARGREAVES, J. C.; ADL, M. S.; WARMAN, P. R.; RUPASINGHE, V. H. P. The effects of organic and conventional nutrient amendments on strawberry cultivation: Fruit yield and quality. *J. Sci. Food Agric*, 88:2669-2675, 2008.

KITAMURA, A. E.; ALVES, M. C.; SUZUKI, L. G. A. S.; GONZALEZ, A. P. Recuperação de um solo degradado com a aplicação de adubos verdes e lodo de esgoto. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 32:405-416, 2008.

LOPES, J. C.; RIBEIRO, L. G.; ARAÚJO, M. G.; BERALDO, M. R. B. S. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. *Hortic. Bras.*, 23:143-147, 2005.

MARTINS, A. P. L.; REISSMANN, C. B. Material vegetal e as rotinas laboratoriais nos procedimentos químico-analíticos. *Sci. Agrar.*, 8:1-17, 2007.

MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P. da.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. *Sci. Agríc.*, 61:190-195, 2004.

MELO, W. J. de., AGUIAR, P. de S. MELO, G. M. P. de., MELO V. P. DE. Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. *Soil. Biol. Biochem.*, 39:1341-1347, 2007.



MELLO, S. C.; VITTI, G. C. Influência de materiais orgânicos no desenvolvimento do tomateiro e nas características químicas do solo em ambiente protegido. *Hortic. Bras.*, 20:452, 2002.

MIKICIUK, G.; MIKICIUK, M. Effect of polymer supersorbent added to medium on the content of mineral elements in strawberry leaves and fruit. *J. Elem.*, 15:313-319, 2010.

MISRA S. G.; PANDE, P. Effect of organic matter on availability of nickel. *Plant Soil*, 40:679-684, 1974.

OLIVEIRA, F. C. Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. Piracicaba, 2000. 247 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

PAGANINI, W. S. da; SOUZA, A. de; BOCCHIGLIERI, M. M. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. *Eng. San. Amb.*, 9:225-239, 2004.

PAIVA, H. N. de.; CARVALHO, R.; SILVA, F. P. DA.; CARVALHO, J. G DE.; MELLONI, R. Influência de doses de níquel sobre o crescimento de mudas de aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.) em solução nutritiva. *Cerne*, 7:114-121, 2001.

PAIVA, H. N.; CARVALHO, J. G de.; SIQUEIRA, J. O.; FERNANDES, A. R.; MIRANDA, J. R. P DE. Efeito da aplicação de doses crescentes de níquel sobre o teor e o conteúdo de nutrientes em mudas de ipê-roxo [*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standley]. *Sci. For.*, 63:158-166, 2003.

PALACIOS, G.; GÓMEZ, I.; CARBONELL-BARRACHINA, A.; NAVARRO PEDREÑO, J., MATAIX, J. Effect of nickel concentration on tomato plant nutrition and dry matter yield. *J. Plant. Nutr.*, 21:2179-2191, 1998.

PEREZ-MURCIA, M. D.; MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PEREZ-ESPINOSA, A.; PAREDES, C. Use of composted sewage sludge in growth media for broccoli. *Bioresource Technol.*, 97:123-130, 2006.

PIRES, A. M. M.; ANDRADE, C. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPOSITO, C.; RIBEIRO, W. (Ed.). *Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria*. Botucatu: FEPAF, 2006. p. 205-232.

PRASAD, M. N. V. Nickelophilous plants and their significance in phytotechnologies. *Braz. J. Plant. Physl.*, 17:113-128, 2005.

ROCHA, R. E. M. da; PIMENTEL, M. S.; ZAGO, V. C. P.; RUMJANEK, N. G.; DE-POLLI H. Avaliação de biossólido de águas servidas domiciliares como adubo em couve. *Pesqui. Agropecu. Bras.*, 38:1435-1441, 2003.

RODRIGUES, P. N. F.; ROLIM, M. M.; BEZERRA NETO, E.; COSTA, R. N. T.; PEDROSA, E. M. R.; OLIVEIRA, V. S. Efeito do composto orgânico e compactação do solo no milho e nutrientes do solo. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 15:788-793, 2011.

SANTOS A. M.; MEDEIROS, A. R. M. (eds). *Morango; produção*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. p. 35-38. (Embrapa Informação Tecnológica. Frutas do Brasil, 40). 2003.

SANTOS, C. H.; GRASSI FILHO, H.; SANTOS, J. C.; PENTEADO, B. B. Fertilidade do solo e nutrição de tangerineiras ‘Ponkan’ manejados com resíduos sólidos e adubação química. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 15:75-83, 2011.

SILVA, F. C. (Org.). *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília: Embrapa, 1999. 370 p.

SIMON, T.; EBERHARD, A.; ROHR, R. Effect of Ni and As on radish tuber cultivated on artificially polluted soils. *Eur. J. Soil. Biol.*, 36:73-80, 2000.

SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C.; ANDRADE, C. A.; TEIXEIRA, C. F. 2003. A. Efeito do lodo de esgoto em um argissolo e no crescimento e nutrição de milho. *Pesqui. Agropecu. Bras.*, 38:1187-1195, 2003.

TEIXEIRA, S. T.; MELO, J. W. de; SILVA, E. T. Plant nutrients in a degraded soil treated with water treatment sludge and cultivated with grasses and leguminous plants. *Soil. Biol. Biochem.*, 39:1348–1354, 2007.

TRINDADE, A. V.; VILDOSO, C. I. A.; MUCHOVEJ, R. M. C.; COSTA, L. M. Interação de composto de lixo urbano e fungos micorrízicos na nutrição e crescimento do milho. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 20:199-208, 1996.

YASSEN, A. A.; BADRAN, N. M.; ZAGHLOUL, S. M. Role of some organic residues as tools for reducing heavy metals hazard in plant. *Word. J. Agric. Sci.*, 3:204-209, 2007.

WOOD, B. W.; REILLY, C. C.; NYCZEPIR, A. P. Field deficiency of nickel in trees: symptoms and causes. *Acta Hortic.*, 721:83-97, 2006

## 5. APLICAÇÃO AO SOLO DE COMPOSTO ORGÂNICO COM ALTOS TEORES DE Ni PARA O CULTIVO DO MORANGO: USO DE EXTRATORES PARA VALIAR O Ni NO SISTEMA SOLO PLANTA.

**RESUMO:** A utilização de bio sólidos na agricultura pode proporcionar aumentos de níquel (Ni) no solo. Porém sua biodisponibilidade é influenciada por diversos fatores, e muitas vezes resíduos com teores de Ni acima do permitido na legislação não estão associados à sua alta disponibilidade no solo. O objetivo foi avaliar o comportamento do Ni no solo, sua biodisponibilidade e acumulação em plantas de morango. O experimento foi conduzido em vasos, aplicaram-se seis doses de Ni: 0, 9, 18, 36, 72 e 144 mg de Ni kg<sup>-1</sup> de solo, via fonte orgânica (bio sólido compostado) e mineral (cloreto de níquel). Para preenchimento dos vasos utilizou-se um Cambissolo, e como planta indicadora o morangueiro. No solo foram realizadas extrações do Ni total (ácido nítrico + clorídrico concentrado - ANCC), trocável (CaNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> - NC) e adsorvido especificamente (HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> - AN e Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> - PFS). Na planta foram avaliados os teores de Ni na raiz, coroa, parte aérea e fruto. As maiores e menores extrações de Ni no solo foram observadas quando da aplicação da fonte orgânica pelo ANCC e NC, respectivamente. O PFS extraiu maiores concentrações na fonte mineral, e o AN na fonte orgânica. Ambas as fontes proporcionaram aumentos nos teores de Ni nos tecidos avaliados com menores aumentos para fonte orgânica. Os maiores teores foram observados em raiz seguida de folha + pecíolo, fruto e coroa. Para o Ni aplicado via fonte mineral, a maior correlação entre os teores no solo e as concentrações e o total absorvido pela planta foi com o Ni total (ANCC), já para a fonte orgânica houve poucas diferenças entre o ANCC, NA e o PFS.

**Palavras-chaves:** Metais pesados, biodisponibilidade, bio sólido, bioacumulação.

**ABSTRACT:** The use of biosolids in agriculture can provide increases nickel (Ni) soil. But its bioavailability is influenced by several factors, and often waste Ni contents above are not allowed in the legislation associated with their high availability in the soil. The objective was to evaluate the behavior of Ni in soil, bioavailability and accumulation in strawberry plants. The experiment was conducted in pots, were applied six doses of Ni: 0, 9, 18, 36, 72 and 144 mg Ni kg<sup>-1</sup> soil, via source organic (composted sludge) and mineral (nickel chloride). To fill

the vessels used a Cambisol, and as indicator plant the strawberry. In soil extractions were performed in total Ni (nitric acid + concentrated hydrochloric - ANCC), exchangeable ( $\text{CaNO}_3$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  - NC) and specifically adsorbed ( $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  - AN  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  and  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  - PFS). In the plant were evaluated for Ni in the root crown shoots and fruit. The major and minor extractions of Ni in soil were observed when applying organic source by ANCC and NC, respectively. The PFS extracted at higher concentrations mineral source, and the source AN organic. Both sources provided increases in the concentrations of Ni in the tissues evaluated with smaller increases for organic source. The highest levels were observed in root followed by leaf + petiole, fruit and crown. For Ni applied via mineral source, the highest correlation between the levels in the soil and concentrations and total uptake by plants was the total Ni (ANCC), as a source for organic there were few differences between the ANCC, NA and PFS.

**Keywords:** Heavy metals, bioavailability, sewage sludge, bioaccumulation.

## 5.1 INTRODUÇÃO

A atividade antrópica tem modificado as concentrações e até mesmo o ciclo biogeoquímico de metais pesados no meio ambiente (Violante et al., 2010). Uma das formas de alteração é o aumento das concentrações de Ni no solo, através da utilização de fertilizantes e resíduos na agricultura, como, por exemplo, os biossólidos. Porém o uso de biossólidos pode promover melhorias nas características químicas no solo (Corrêa et al., 2010; Chueiri et al., 2007; Kitamura et al., 2008; Rodrigues et al., 2011) proporcionando aumentos da produtividade de diversas culturas (Mello; Vitti, 2002; Perez-Murcia et al., 2006; Rocha et al., 2003; Lopez et al., 2005).

Ainda a utilização de biossólidos em solos, se depara com dois aspectos potencialmente conflitantes na legislação ambiental em termos de destinação final dos resíduos, critérios e aumento da reciclagem em solos e a proteção da sua qualidade e a do meio ambiente (Smith, 2009). Dentre os metais presentes nos biossólidos tem-se o Ni, que é identificado como um metal potencialmente tóxico no solo e tem sido monitorado constantemente em resíduos (Rooney et al., 2007). Para a legislação vigente (CONAMA 2009) as concentrações máximas permitidas para utilização de resíduos orgânicos na

agricultura com relação ao Ni é de 420 mg kg<sup>-1</sup>, e a quantidade máxima cumulativa a ser aplicada é 74 kg de Ni ha<sup>-1</sup>, o que limita muitos materiais de serem utilizados.

No entanto, altas concentrações de Ni em biossólidos não significa que o elemento esteja disponível ao ser aplicado ao solo (Smith, 2009). Sua disponibilidade depende da natureza da associação química entre o metal com o resíduo orgânico e as características do solo que o recebe, através de uma série de complexos químicos e interações biológicas, como, por exemplo, o pH, ligantes inorgânicos, ligantes orgânicos, incluindo ácidos húmicos e fúlvicos, e exsudatos de raiz (Violante et al., 2010; Smith, 2009; Gadd, 2008). Desta forma, além de se determinar os teores pseudo-totais e totais de Ni (USEPA, 2010; Anjos; Mattiazzo, 2001; Andrade et al., 2009) é necessário estimar outras formas mais ativas do metal no solo através de diferentes extratores como ácido nítrico (Schalcha et al., 1980), pirofosfato de sódio (Yan; Lu, 2012) e nitrato de cálcio (Andrade et al., 2009), obtendo assim o potencial de solubilização e biodisponibilidade do metal, bem como o método padrão de se avaliar a biodisponibilidade pelo cultivo de espécies vegetais (PIRES et al., 2006).

Uma das formas de utilização de resíduos que não se encaixam na legislação vigente, devido às altas concentrações de metais pesados, pode ser através de sua diluição submetendo ao processo de compostagem (Fuentes et al., 2004). Adicionalmente esse processo ajuda a aumentar a complexação dos metais pesados na fase orgânica (Smith, 2009; Fuentes et al., 2004). Muitos autores relatam que a solubilidade de metais diminui no processo de compostagem de resíduos orgânicos (Leita; De Nobili, 1991; García et al., 1990, 1995; Chiang et al., 2001, Eneji et al., 2003). A estabilização e complexação são explicadas, principalmente, pela formação de complexos estáveis entre metal e húmus durante o processo (García et al., 1995). O Ni apresenta uma grande afinidade por material orgânico (Egreja Filho, 2000) o que pode limitar sua disponibilidade nestes materiais.

O Ni em baixas concentrações na planta é considerado essencial (Pires et al., 2006) participando de processos metabólicos como ativador da urease (Wood et al., 2006). Já em altas concentrações pode provocar distúrbios fisiológicos graves até mesmo a morte de plantas (Paiva et al., 2001; Simon et al., 2002; Paiva et al., 2003; Berton et al., 2006). Sua mobilidade na planta é considerada intermediária, tendo-se poucas informações sobre sua redistribuição (Dechen; Nachtigal, 2006). Os maiores acúmulos de Ni são observados em

raízes (Revoredo et al., 2006). Ainda há falta de informações sobre a capacidade de acúmulo, extração e translocação do Ni para algumas culturas, dentre elas o morangueiro.

Assim o objetivo foi avaliar o comportamento do Ni aplicado ao solo, sua biodisponibilidade e acumulação em plantas de morango aplicado através de uma fonte orgânica com altos teores totais do metal, dando uma base para alcançar um equilíbrio prático e sustentável com especial ênfase na aplicação agrícola de resíduos que não se enquadram na legislação vigente.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi instalado em abril de 2009, no município de Campo Largo (PR), nas coordenadas 25° 27' 34'' latitude e 49° 31' 40'' longitude, em um local com altitude de 956 m e clima classificado como subtropical úmido mesotérmico conforme classificação de Köppen.

O trabalho foi conduzido em um local aberto, utilizando-se vasos de 7,5 dm<sup>3</sup> com diâmetro de 30 cm. Um Cambissolo Háptico Tb Distrófico (EMBRAPA, 2006) foi utilizado como substrato para preenchimento dos vasos. Foi retirado de uma área em pousio entre uma profundidade de 0 a 50 cm. O solo foi homogeneizado para retirada de uma amostra para realização de análises químicas de macro e micro nutrientes (Tabela 5.2.1), conforme metodologia descrita em Camargo et al. (2009).

Tabela 5.2.1 - Análise química do solo utilizado no experimento

Parâmetros			
pH (água)	4,4	MO (g kg <sup>-1</sup> )	40
P (mg dm <sup>-3</sup> )	0,1	V (%)	20
	mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>		
Ca	13	Mg	6
Soma de Bases	21	H + Al	105
K	2	CTC	126
	mg kg <sup>-1</sup>		
B	0,06	Mn	1,25
Cu	0,95	Zn	0,35
Fe	52	Ni	0,37

Os resultados foram usados para correções de pH (aplicado o equivalente a 10 Mg ha de calcário dolomítico) e adubação (ureia, super fosfato simples e cloreto de potássio nas

doses de NPK de 40, 260 e 80 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente), conforme recomendado para a cultura do morango pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC (2004). O corretivo para acidez e adubação foram misturados ao solo antes do preenchimento dos vasos e da aplicação das doses.

O composto orgânico utilizado foi oriundo da Região Metropolitana de Curitiba, da indústria petroquímica. Este foi formado pelo resíduo gerado na área industrial mais o esgoto das instalações que formam o complexo industrial. O lodo gerado foi tratado pelo processo de alcalinização com hidróxido de cálcio e parcialmente seco, formando ao final um material pastoso (biossólido). O biossólido foi misturado com casca de pinus na proporção de 80% de casca para 20% de biossólido. Para facilitar e acelerar o processo de compostagem recebeu ainda 0,08% de ureia. A compostagem com casca de pinus teve como objetivo principal reduzir, por efeito de diluição, as concentrações de Ni que mesmo assim ficou acima (720 mg kg<sup>-1</sup>, Tabela 4.2.2) do permitido na legislação (CONAMA, 2006) que é de 420 mg kg<sup>-1</sup>.

O material formado (composto orgânico) ficou compostando por aproximadamente 180 dias em uma área descoberta. Amostras em oito pontos diferentes do montante (7 m<sup>3</sup>) do composto orgânico (CO) foram coletadas e misturadas. A amostra composta foi submetida à análises químicas (Tabela 5.2.2):

Tabela 5.2.2 – Análise química do composto orgânico utilizado no experimento

Parâmetros			
Relação C/N	17,8	Umidade (%)	3,7
pH (água)	7,6	CO (g kg <sup>-1</sup> )	87
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	0,5		
	Macronutrientes (g kg <sup>-1</sup> )		
N	4,9	Mg	1,5
P	0,7	K	1,9
Ca	68,7	S	1,0
	Micronutrientes (mg kg <sup>-1</sup> )		
B	34,8	Mn	278
Cu	20,0	Zn	234
Fe	10,1	Pb	12
Cd	0,5	Cr	23
Ni	720		

A amostra foi digerida pela mistura nitro-perclórica e a leitura dos elementos foi realizada por espectrometria de absorção atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-



AES); a matéria orgânica foi determinada por combustão em via seca, medindo-se a subsequente a evolução do gás carbônico; para o nitrogênio a amostra foi inicialmente digerida com ácido sulfúrico concentrado e a solução posteriormente destilada em Kjeldahl e determinada via titulação; o fósforo foi determinado em espectrofotômetro, conforme metodologia descrita em Camargo et al. (2009).

Foram avaliadas seis doses de Ni, aplicadas via composto orgânico (fonte orgânica) e para isolar o efeito do Ni nas plantas aplicaram-se as mesmas doses via sal solúvel, utilizando o cloreto de Ni como fonte (fonte mineral). As doses aplicadas foram de: 0; 9, 18, 36, 72 e 144 mg de Ni para cada kg de solo, equivalentes a uma aplicação de 0, 50, 100, 200, 400 e 800 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de CO. Estas foram definidas com base nos limites permitidos pelos órgãos ambientais (máximo 72 kg de Ni ha<sup>-1</sup>) sendo que as três primeiras doses ficaram dentro do permitido pela legislação. As doses de Ni (fonte orgânica e mineral) foram misturadas com o solo até completar um volume de 7,5 dm<sup>3</sup> de solo e colocadas em vasos para posterior plantio das mudas de morango.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com duas fontes de Ni (fonte orgânica e mineral) seis doses, quatro repetições, sendo que cada repetição foi composta por cinco plantas (uma planta por vaso), totalizando 240 unidades experimentais.

Uma muda de morango (*Fragaria x ananassa* Duch) da cultivar Camarosa, a mais cultivada na região, foi plantada em cada vaso e conduzida durante todo o ciclo (aproximadamente 180 dias), seguindo a recomendação de manejo preconizada pela EMBRAPA (2005). A adubação de cobertura foi realizada com ureia aplicando-se o equivalente a 40 kg ha<sup>-1</sup>, fracionada em três aplicações e doses calculadas por planta com base no total de plantas por ha.

Foram determinados os teores de Ni nos frutos (em uma amostra composta, com frutos de todo o ciclo), planta (pecíolo + folha), coroa e raiz coletadas ao final do ciclo. As amostras, das diferentes partes das plantas, foram calcinadas a 550 °C e solubilização em HCl a 3 mol L<sup>-1</sup> (Martins; Reissman, 2007). Adaptou-se a metodologia para facilitar a leitura do Ni dobrando-se a quantidade de matéria seca (2,5 g) para digestão a seco e o extrato foi filtrado em um volume quatro vezes inferior, aumentando-se oito vezes a concentração final. O Ni foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica convencional por chama ar/acetileno.

Ao final do ciclo do morango, os vasos que formaram cada tratamento foram abertos e o solo homogeneizado para obtenção de amostras para as análises químicas.

Foram realizadas análises químicas com a utilização de diferentes extratores para solubilização do Ni no solo e estimativa de seus teores: **Pseudo-totais:** aproximadamente, 0,5 g de solo foram digeridos com 9 mL de ácido nítrico (65%) e 3 mL de ácido clorídrico (36%) em forno de micro-ondas, marca Milestone, modelo ETHOS 1, conforme método SW 846-3051A (U.S.EPA, 2007). A amostra foi pré-aquecida por 5 min a uma potência de 1000 W até atingir temperatura de  $175 \pm 5$  °C, a qual foi mantida por 10 min. Posteriormente, a amostra foi resfriada por 30 min no interior do aparelho. A solução foi filtrada (solução de extração mais a da lavagem dos frascos) em balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com água deionizada; **Trocáveis:** cerca de 2 g da amostra foi colocada em erlenmeyer de 125 mL na presença de 20 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi agitada por 1 h, de acordo com Miller et al. (1986). Após este período a suspensão foi filtrada e armazenada; **Não trocáveis (adsorvidos especificamente):** a extração foi realizada através da solução de  $\text{HNO}_3$  fervente na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Knudsen et al., 1986). Cerca de 10 g de solo e colocado para reagir com 25 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 25 min em banho de óleo vegetal sobre chapa aquecedora, a uma temperatura de 113 °C. Em seguida, todo o material foi filtrado e lavado com solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e o extrato foi recolhido em balão volumétrico de 100 mL, e o volume foi completado com água deionizada; **Não trocáveis (adsorvidos especificamente):** cerca de 1 g de solo foi colocado para reagir com 80 ml de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pirofosfato de sódio) a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 10 (Dahlgreen, 1994). O material foi agitado em um agitador orbital a 120 oscilações  $\text{min}^{-1}$  por um período de 16 horas. Após este período o material foi filtrado e armazenado. Foram realizadas leituras de todas as soluções para determinação das concentrações de Ni em espectrofotômetro de absorção atômica convencional com chama ar/acetileno.

Os dados obtidos foram analisados em esquema fatorial, sendo, duas fontes, seis tratamentos e quatro repetições. Quando constatada significância pelo teste F, as médias foram testadas dentro de fontes, através do teste de Tukey a  $P \leq 0,05$  e dentro de doses, por modelos de regressão de 1° e 2°. Foram ainda realizadas correlações entre o Ni extraídos pelos extratores e as concentrações nos diferentes tecidos bem como no total acumulado.

### 5.3 RESULTADOS

Houve recuperação de praticamente 100% do Ni que foi aplicado ao solo, independentemente da fonte, com o extrator ácido nítrico + clorídrico concentrado - ANCC (teores pseudo-totais) (Figura 5.3.1). Acréscimos lineares foram observados para ambas as fontes em função das doses aplicadas, porém para a fonte orgânica os teores recuperados foram superiores. A extração da fração associada à matéria orgânica (pirofosfato de sódio - PFS) e a mineral (ácido nítrico - AN) também aumentou linearmente em função das doses. Contudo, para o Ni associado à fração orgânica, via extração com o PIS, os acréscimos foram maiores quando do uso da fonte mineral, indicando uma menor capacidade de extração do Ni na fonte orgânica. O inverso foi observado pela extração do Ni associado à fração mineral, onde a extração foi maior quando da adição de Ni via fonte orgânica em relação a mineral. Ainda, diferentemente da extração da fração orgânica, a mineral apresentou resposta quadrática.

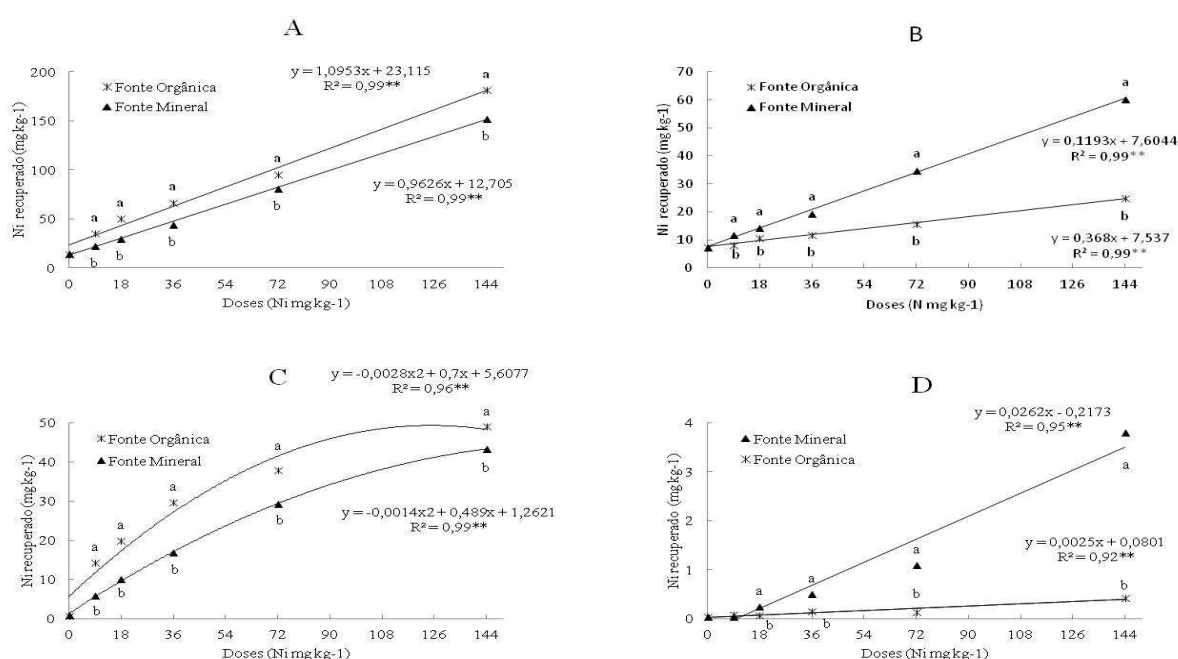


Figura 5.3.1 – Concentração de Ni recuperado do solo com diferentes extratores, após aplicação de fonte orgânica e mineral e cultivo do morango. (A) ácido nítrico + clorídrico (concentrados). (B) pirofosfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. (C) ácido nítrico 1 mol L<sup>-1</sup>. (D) nitrato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Letras diferentes para dose indica diferença significativa dentro de fonte. \*\* significância ao nível de 1%, ausência de letras indica não significância.

A extração das formas trocáveis (NC) também evidenciou maior solubilização do Ni aplicado via fonte mineral (Figura 5.3.1). Já, a adição de Ni via fonte orgânica determinou menor disponibilidade indicando uma menor reatividade do Ni adicionado.

A média dos teores de Ni no tecido de planta (Tabela 5.3.1) sobre todas as doses utilizadas indicaram valores superiores para raiz, seguida de folha + pecíolo, fruto e menores teores em coroa. Os maiores teores em raízes indicam a capacidade das raízes em atuar na retenção de metais pesados. Os resultados de Ni em tecido confirmam sua maior disponibilidade quando aplicado via fonte mineral.

TABELA 5.3.1 – Concentrações médias de Ni na raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa de morango em função de diferentes fontes e doses de Ni.

Fontes	Raiz	Folha + Pecíolo	Fruto	Coroa	Média
			mg kg <sup>-1</sup>		
Orgânica	1,08 bA	1,19 bA	0,51 bB	0,11 aB	0,72 b
Mineral	4,41 aA	3,51 aB	1,96 aC	0,30 aD	2,54 a
Média	2,74 A	2,35 B	1,23 C	0,21 D	

Letras diferentes na mesma coluna e linha diferem significativamente pelo teste de Tukey ao nível de 5%. Letras maiúsculas para linha e minúsculas para coluna.

O efeito das doses crescentes sobre cada fração da planta indica que o Ni, independentemente do tecido avaliado (Figura 5.3.2), mostrou maiores acréscimos quando aplicado via fonte mineral.

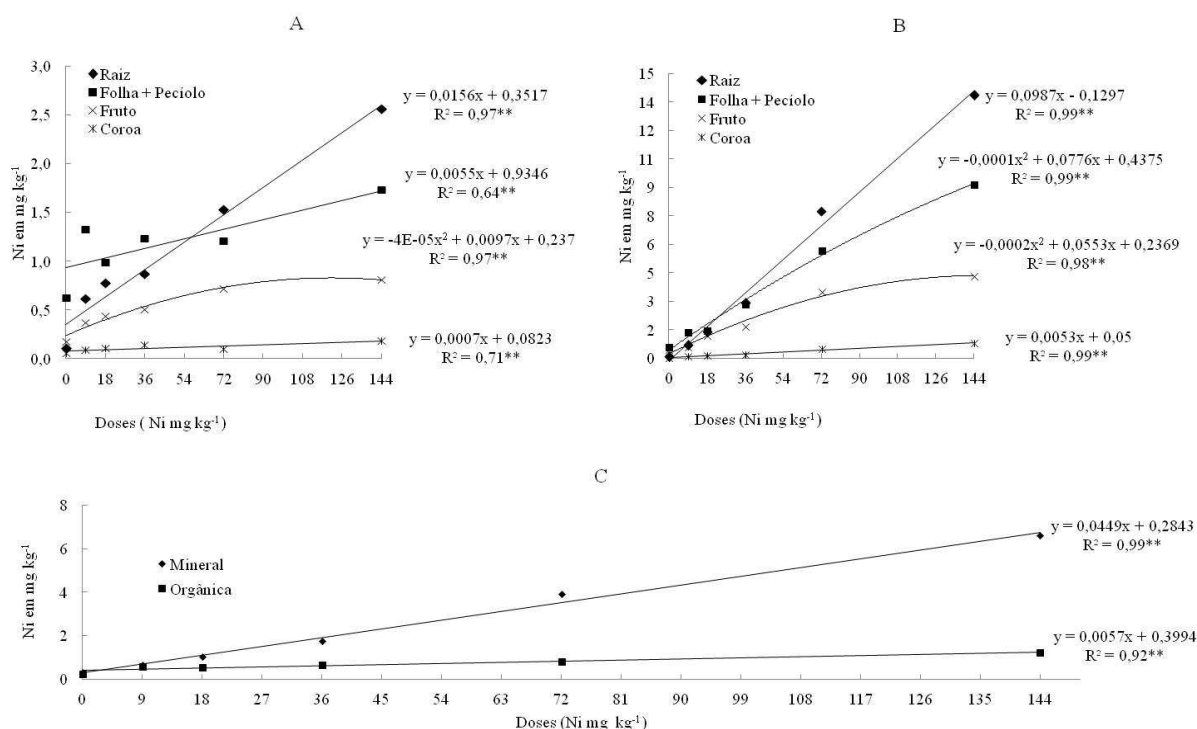


Figura 5.3.2 – Concentrações de Ni na raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa de morango em função de diferentes doses e fontes. (A) via fonte orgânica, (B) via fonte mineral, (C) média das concentrações de Ni em morango nos diferentes tecidos sob as diferentes fontes e doses. \*\* Significativo ao nível de 1%.

Houve correlação significativa entre os teores no solo e na planta bem como no acumulado para quase todos os extratores e os tecidos avaliados (Tabela 5.3.2). Os maiores coeficientes, em ambas as fontes, foram observados para o extrator ANCC e para a raiz, porém as diferenças entre os extratores foram menores quando da correlação entre os teores no solo e o acumulado. Para fonte orgânica as menores correlações foram observadas para o extrator NC e para fonte mineral o AN. O resultado indica que independentemente do extrator, as frações solubilizadas no solo acompanharam as concentrações em tecido vegetal.

TABELA 5.3.2 – Correlação entre os teores de Ni no solo obtidos por diferentes extratores e os teores e acumulados deste nutriente na raiz, folha + pecíolo, fruto e coroa

Extratores	Raiz	Folha + pecíolo	Fruto	Coroa	Média
Correlação entre os teores no solo e nos diferentes tecidos					
Fonte orgânica					
Ácidos concentrados	0,98	0,65	0,86	0,80	0,82
Nitrato de cálcio	0,79	0,60	0,67	0,56	0,66
Ácido nítrico	0,90	0,53	0,81	0,76	0,75
Pirofosfato de sódio	0,91	0,51	0,77	0,75	0,74
Fonte mineral					
Ácidos concentrados	0,98	0,97	0,93	0,97	0,96
Nitrato de cálcio	0,87	0,85	0,83	0,89	0,86
Ácido nítrico	0,76	0,77	0,70	0,74	0,74
Pirofosfato de sódio	0,87	0,85	0,78	0,87	0,84
Correlação entre os teores no solo e o acumulado nos diferentes tecidos					
Fonte orgânica					
Ácidos concentrados	0,96	0,83	0,53	0,75	0,77
Nitrato de cálcio	0,66	0,59	0,27	0,46	0,50
Ácido nítrico	0,92	0,77	0,56	0,76	0,75
Pirofosfato de sódio	0,90	0,79	0,48	0,69	0,72
Fonte mineral					
Ácidos concentrados	0,94	0,95	0,96	0,97	0,95
Nitrato de cálcio	0,82	0,86	0,90	0,89	0,87
Ácido nítrico	0,70	0,71	0,75	0,74	0,72
Pirofosfato de sódio	0,79	0,83	0,84	0,84	0,82

Coeficientes de correlação com valores > 0,43 e <0,56 significância ao nível de 5% e > 0,56 significância ao nível de 1% .

## 5.4 DISCUSSÃO

A maior recuperação do Ni aplicado ao solo foi para a fonte orgânica e para extração mais agressiva com ANCC. Segundo Keller e Védy (1994), a digestão com ANCC pode apresentar uma porcentagem de extração que pode variar de 60-100%, dependendo do metal, apenas os metais que ocorrem nos silicatos não são extraídos. Para Anjos e Mattiazzo (2001) o ANCC extraiu cerca de 85% do Ni aplicado via lodo de esgoto. A recuperação acima da quantidade adicionada na fonte orgânica com relação a mineral, pode ser atribuída a uma menor extração da digestão nítrico-perclórica usada na caracterização do composto orgânico (Tabela 5.3.2).

O AN solubilizou cátions fortemente adsorvidos (Schalcha et al., 1980), principalmente na fase mineral do solo. Este solubilizou parte significativa do Ni aplicado, aproximadamente 30% em ambas as fontes, sugerindo forte ação sobre o Ni do solo, principalmente para aquele aplicado com a fonte orgânica (Figura 5.3.1). O PFS também mostrou uma forte ação solubilizando uma média de 45 e 25% para fonte mineral e orgânica, respectivamente. A forte ação sobre o Ni está relacionada à sua alta afinidade pelo  $P_2O_7$  (Yan; Lu, 2012), mas mesmo assim apresentou baixa extração na fonte orgânica não removendo quantitativamente toda a matéria orgânica (Miller et al., 1986; Rappaport et al., 1986), o que pode estar relacionado a uma forte complexação do Ni, mostrando-se ainda mais estável a solubilização via extrator (Valsecchi et al., 1995).

O efeito complexação do Ni foi exercido principalmente pela matéria orgânica, funcionando como um multiligante natural para os metais (Sparks, 2003). A adsorção específica foi realizada pelos grupos funcionais que participam da interação matéria orgânica-metal, que são os carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e, ainda, alguns do grupo carbonila (Stevenson, 1991). Segundo Uren (1992), em solos adubados com biossólido, o Ni encontra-se preferencialmente ligado aos complexos orgânicos. Egreja Filho (2000) mostra uma grande afinidade do Ni por materiais orgânicos. Mello et al. (2007), utilizando biossólido com altas concentrações de Ni também relatou alta complexação do Ni no material.

A disponibilização média do Ni trocável verificada pela fonte orgânica foi cerca de 4 vezes menor que a fonte mineral, confirmando que o mesmo foi mantido em compostos orgânicos de alta estabilidade (Figura 5.3.1). A baixa recuperação da forma trocável, confirma a reação de alta energia de adsorção específica para o Ni (Violante et al., 2010; Meuer, 2006) nos componentes minerais e orgânico do solo, o que determina a baixa capacidade de disponibilização as plantas, bem como a manutenção de uma pequena proporção na forma disponível. O valor médio do Ni disponível na fonte orgânica neste estudo (0,32 %) ficou abaixo do valor geral de 6 % indicado por Kabatas-Pendias e Pendias (2001), de 2 % para compostagem com biossólidos por Amir et al. (2005) e de 3,8 % para solos que receberam biossólidos (Borges e Coutinho 2004). Valor de 1% ao longo de 9 anos obtido por Taylor et al. (1995), ficou mais próximo do observado neste trabalho.

Os resultados de Ni em todos os tecidos também confirmam a menor disponibilização do Ni aplicado com a fonte orgânica (Tabela 5.3.1). Corroborando com resultados aqui

obtidos, Richard et al. (1997) relataram que os processos de estabilização alcalina do bio sólido e compostagem, além do efeito diluição do metal, diminuem a biodisponibilidade deste às plantas. Fuentes et al. (2004) também demonstraram que dependendo do tipo de tratamento realizado no bio sólido, tratamento alcalino ou compostagem, pode influenciar a forma com que o metal se encontra no material. Sendo assim, o resíduo desempenhou dois papéis, o de fonte e o de agente imobilizador do Ni (Page et al., 1987).

Considerando a média das concentrações nos tecidos avaliados houve aumentos para coroa, fruto, folha + pecíolo e raiz de Ni em 110, 225, 465, 1159 e 2030% para fonte mineral e de 125, 125, 165, 235 e 400% para fonte orgânica, respectivamente. O total de Ni acumulado pela planta em mg foi de: 0,05; 0,09; 0,01; 0,14; 0,18; 0,14 para fonte orgânica, e a mineral de: 0,09; 0,16; 0,36; 0,41; 1,05; e 1,4. A maior dose indicou uma extração de Ni pela fonte orgânica de 10 vezes inferior à fonte mineral.

As maiores concentrações de Ni na raiz estão relacionadas ao estímulo na produção de radicais livres (Foyer et al., 1997). Esse estímulo causa a oxidação em macromoléculas biológicas, levando à alterações no DNA, oxidação de proteínas e peroxidação de lipídios (Dat et al., 2000). Assim confirma-se que, a primeira barreira a altas concentrações de metais livres na planta é feita pela raiz, através de imobilização na parede celular por carboidratos extracelulares como mucilagem e caloses (Wagner, 1993).

Já para a coroa as menores concentrações indicam uma baixa retenção do Ni neste tecido, assim a coroa não se mostrou um tecido com potencial de acúmulo do Ni, porém se destaca como um importante reservatório de carboidratos na planta (Maciães-Rodriguez et al., 2002). Segundo Revoredo et al. (2006), trabalhando com sorgo, as menores concentrações de Ni se apresentaram no colmo, em oposição à raiz que apresentou os maiores valores, seguido de grão e folha. Em algumas espécies de Fabaceae é ainda preferencialmente transportado para as sementes (Fernandez, 2006). Algumas espécies como, por exemplo, o trigo, segundo Barbarick et al. (1995), indicaram aumentos lineares de Ni em grão de trigo. Berton et al. (2006) também observaram em feijão, aumentos do Ni em grãos em função das doses aplicadas. Segundo Collier et al. (2004) as maiores concentrações de Ni foram observadas em folhas de goiabeira em relação aos frutos. Contudo, Mikiciuk e Mikiciuk (2010), trabalhando com morango, observaram que frutos acumularam maiores concentrações



do que em folhas. Isso indica um comportamento diferente na translocação do Ni, em função da espécie e condições de manejo.

As concentrações máximas obtidas em frutos pela aplicação das fontes mineral e orgânica foram de 4,32 e 0,82 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os teores de Ni observados no fruto ficaram abaixo dos valores limitantes para consumo com relação ao Ni encontrados na literatura mundial (5 mg kg<sup>-1</sup>) demonstrado por Alloway (1995). Suas concentrações, apesar de estarem abaixo, ficaram próximas ao limite de tolerância quando da aplicação com a fonte mineral. Desta forma com os aumentos nas concentrações no solo devido à aplicação dos tratamentos neste trabalho, não foram suficientes para os níveis no fruto ficarem acima dos valores de referencia citados na literatura. Mikiciuk e Mikiciuk (2010) observaram acúmulo de 5,2 mg kg<sup>-1</sup> em fruto de morango, trabalhando com polímeros para complexação de metais em solo. Wang e Lin (2002) constataram diminuições do Ni em fruto em função da adição do material orgânico, sendo que os valores de Ni ficaram abaixo de 1,45 mg kg<sup>-1</sup>.

Os resultados das correlações indicaram alta relação para o extrator ANCC, independentemente se considerar os teores na planta ou o total absorvido, quando o Ni foi aplicado pela fonte mineral. Porém quando da aplicação da fonte orgânica, e principalmente se correlacionar o teor no solo e o total absorvido, os valores foram muito próximos. Isto sugere que a relação do extrator ANCC com o PFS e NA foram muito próximas. Os menores valores de correlação entre o teor no solo, extraído pelo NC, e o total absorvido e concentração na planta, sugere que a planta possivelmente tenha capacidade de extrair parte do fortemente retido em compostos orgânicos e minerais. Anjos e Mattiazzo (2001) não observaram boa correlação de metais quando da extração com ANCC. Singh e Narwall (1984), trabalhando com solos tratados com biossólidos, relataram o DTPA como melhor extrator, dentre NC e ANCC. Andrade et al. (2009) relataram que o ANCC e o AN foram os extratores que melhor se correlacionaram com os valores extraídos pela planta para Pb e Zn. Lee et al. (1978) encontraram alta correlação entre AN e Ni na planta. Desta forma o extrator ANCC, utilizado como padrão pelos órgãos ambientais, não mostrou uma alta relação com o teor no solo e o total absorvido pela planta quando da aplicação do Ni via fonte orgânica.

## 5.5 CONCLUSÕES

- O ANCC extraiu praticamente 100% do Ni aplicado independentemente da fonte, sendo as maiores extrações verificadas para fonte orgânica. O PFS extraiu maiores concentrações para fonte mineral, e o AN para a fonte orgânica. As menores extrações foram verificadas pelo NC em ambas as fontes.
- O composto orgânico mostrou uma forte influência na complexação do Ni.
- Ambas as fontes proporcionaram maiores concentrações de Ni nos tecidos avaliados, sendo os maiores teores foram para fonte mineral
- Na planta os maiores teores foram observados na raiz seguida de folha + pecíolo, fruto e coroa.
- As maiores correlações observadas entre os teores no solo e concentração e total absorvido pela planta para fonte mineral foi o ANCC e para a orgânica houve poucas diferenças entre o ANCC, PFS e NA.
- Apesar de aplicar quantidades totais de Ni de 3,8 com concentrações de 1,7 vezes acima do máximo permitido na legislação o CO apresentou baixa disponibilidade de Ni. Porém sugere-se estudos a longo prazo para viabilizar este material para a agricultura.

## 5.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. Londres, Blackie Academic, 1995. 368 p.

AMIR, S.; HAFIDI, M.; MERLINA, G.; REVEL, J. C. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. Chemosphere, 59:801-10, 2005.

ANDRADE, M. G. de.; MELO, V. F.; SOUZA, L. C. P., GABARDO, J.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II - formas e disponibilidade para plantas. Rev. Bras. Cienc. Solo, 33:1889-1898, 2012.

ANDRÉ, E. M.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; S. PALMA, L. A. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* spp cv. tifton-85. Rev. Bras. Cienc. Solo, 27:451-459, 2003.

ANJOS, A. R. M. dos.; MATTIAZZO, M. E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. Sci. Agric., 58:337-344, 2001.

BARBARICK, K. A.; J. A. IPPOLITO.; WESTFALL D. G. Biosolids effect on phosphorus, copper, zinc, nickel, and molybdenum concentrations in dryland wheat. J. Environ. Qual., 24:608-611, 1995.

BERTON, R. S.; PIRES, A. M. M.; ANDRADE, S. A. L de; ABREU, C. A. de; AMBROSANO, E. J.; SILVEIRA, A. P. D. da. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient., 41:1305-1312, 2006.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólidos. II- Disponibilidade. Rev. Bras. Cienc. Solo, 28:543-555, 2004.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 2009. 77 p.

CHIANG, K. Y.; YOI, S. D.; LIN, H. N.; WANG, K. S. Stabilization of heavy metals in sewage sludge composting. Water Sci. Technol., 44:95-100, 2001.

CHUEIRI, W. A.; SERRAT, B. M.; BIELE, J.; FAVARETTO, N. Lodo de esgoto e fertilizante mineral sobre parâmetros do solo e de plantas de trigo. Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient., 11:502-508, 2007.

COLLIER, I. L. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Efeito do composto de resíduo sólido urbano no teor de metais pesados em solo e goiabeira. *Bragantia*, 63:415-420, 2004.

COMISSÃO DE QUÍMICA FERTILIDADE DE SOLO-RS/SC. Recomendações de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo 10<sup>o</sup> ed. Porto Alegre, 400 pg. 2004.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA), CT saúde, saneamento ambiental e Gestão de Resíduos, GT regulamentação do uso agrícola do lodo de esgoto ([HTTP://www.mma.gov.br/port/conama/](http://www.mma.gov.br/port/conama/)) acessado 10/05/2009.

CORRÊA, R. S.; SILVA, L. C. R.; BAPTISTA, G. M. M.; SANTOS, P. F. dos. Fertilidade química de um substrato tratado com lodo de esgoto e composto de resíduos domésticos. *R. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, 14:538–544, 2010.

DAT, J.; VANDENABEELE, J. D.; VRANOVÁ, E.; VAN MONTAGU, M.; INZÉ, D. & VAN BREUSEGEM, F. Dual action of the active oxygen species during plant stress responses. *Cell. Mol. Life. Sci.*, 57:779-795, 2000.

DAHLGREN, R. A. Quantification of allophane and imogolite. In: AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L. W. *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1994. p. 430-448.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). *Nutrição mineral de plantas*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p. 327-354.

EGREJA FILHO, F. B. Extração sequencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: Utilização de componentes-modelos e planejamento com misturas ternárias

na otimização do método. 2000. 287 p. Tese (Doutorado na área de concentração em Solos) UFV, Viçosa, 2000.

EMBRAPA. Sistema de produção do Morango-Nutrição, calagem e adubação. 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Morango/SistemaProducaoMorango/index.htm>> Acessado em 10/05/2009.

EMBRAPA - Empresa brasileira de pesquisa agropecuária. 2006. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, 2006. p. 306.

ENEJI, A. E.; HONNA, T.; YAMAMOTO, S.; MASUDA, T.; ENDO, T.; IRSHAD, M. The relationship between total and available heavy metals in composted manure. J. Sustain Agric., 23:125-34, 2003.

FERNANDES, M. S. Nutrição Mineral de Plantas. (1º Ed.) Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2006. 432 pg.

FOYER, C. H.; LOPEZ-DELGADO, H.; DAT J. F.; SCOTT, I. M. Hydrogen peroxide- and glutathione-associated mechanisms of acclimatory stress tolerance and signaling. Physl. Plant., 100:241-254, 1997.

FUENTES, A.; LLORENS, M.; SAEZ, J.; AGUILAR, M. I.; ORTUNO, J. F.; MESSEGUER, V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges. J. Hazard. Mater., 108:161-169, 2004.

GADD, J. M. Transformation and mobilization of metals, metalloids, and radionuclides by microorganisms. In: VIOLANTE, A.; HUANG, P. M; GADD, G. M. (eds). Biophysico-Chemical Processes of Metals and Metalloids in Soil Environments. Wiley-Jupac Series, Vol 1 John Wiley & Sons, Hoboken, NY, 2008. p. 53-96

GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T.; COSTA, F. The influence of composting and maturation processes on the heavy-metal extractability from some organic wastes. *Biol. Wastes*, 31:291-301, 1990.

GARCÍA, C.; MORENO, J. L.; HERNÁNDEZ, T.; COST, F.; POLO, A. Effect of composting on sewage sludges contaminated with heavy metals. *Bioresour Technol.*, 53:13-19, 1995.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace Elements in Soils and plant. 3 ed. Florida: CRC Press, 2000, 331 p.

KELLER, C.; VEDY, J. C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.*, 23:987-999, 1994.

KITAMURA, A. E.; ALVES, M. C.; SUZUKI, L. G. A. S.; GONZALEZ, A. P. Recuperação de um solo degradado com a aplicação de adubos verdes e lodo de esgoto. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 32:405-416, 2008.

KNUDSEN, D.; PETERSON, G.A.; PRATT, P. F. Lithium, sodium, and potassium. In: PAGE, A.L., ed. *Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.225- 246.

LEE, J.; REEVES, R. D.; BROOKS, R. R.; JAFFRE, T. The relationship between nickel and citric acid in some nickel-accumulating plants. *Phytochemistry*, 17:1033–1035, 1978.

LEITA, L. de.; NOBILI, M. Water-soluble fractions of heavy metals during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, 20:73-81, 1991.

LOPES, J. C.; RIBEIRO, L. G.; ARAÚJO, M. G.; BERALDO, M. R. B. S. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. *Hortic. Bras.*, 23:143-147, 2005.

MACIÄAS-RODRIÄGUEZ, L. M.; EDGAR, Q.; LOÄ PEZ, M. G. Carbohydrate Differences in Strawberry Crowns and Fruit (*Fragaria ananassa*) during Plant Development. J. Agric. Food Chem., , 50:3317-3321, 2002.

MARTINS, A. P. L.; REISSMANN, C. B. Material vegetal e as rotinas laboratoriais nos procedimentos químico-analíticos. Sci. Agrar., 8:1-17, 2007.

MELO, W. J. de.; AGUIAR, P. de S.; MELO, G. M. P. de.; MELO V. P. de. Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. Soil. Biol. Biochem., 39:1341–1347, 2007.

MELLO, S. C.; VITTI, G. C. Influência de materiais orgânicos no desenvolvimento do tomateiro e nas características químicas do solo em ambiente protegido. Hortic. Bras., 20:452, 2002.

MEURER, E. J., Fundamentos de química do solo. 3ª Edição Editor Evangraf. Porto Alegre 2006. 285 pg.

MIKICIUK, G.; MIKICIUK, M. Effect of polymer supersorbent added to medium on the content of mineral elements in strawberry leaves and fruit. J. Elem., 15:313-319, 2010.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W.; KORNEGAY, E. T. Forms of solid-phase copper in copper enriched swine manure. J. Environ. Qual., 15:69-72, 1986

PAGE, A. L.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. Land application of sludge – food chain implication, Chelsea: Lewis Publishers, 1987. 168 p.

PAIVA, H. N. de.; CARVALHO, R.; SILVA, F. P. da.; CARVALHO, J. G de.; MELLONI, R. Influência de doses de níquel sobre o crescimento de mudas de aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.) em solução nutritiva. Cerne, 7:114-121, 2001.

PAIVA, H. N.; CARVALHO, J. G de.; SIQUEIRA, J. O.; FERNANDES, A. R.; MIRANDA, J. R. P DE. Efeito da aplicação de doses crescentes de níquel sobre o teor e o conteúdo de nutrientes em mudas de ipê-roxo [*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standley]. Sci. For., 63:158-166, 2003.

PEREZ-MURCIA, M. D.; MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PEREZ-ESPINOSA, A.; PAREDES, C. Use of composted sewage sludge in growth media for broccoli. Bioresource Technol., 97:123-130, 2006.

PIRES, A. M. M.; ANDRADE, C. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPOSITO, C.; RIBEIRO, W. (Ed.). Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria. Botucatu: FEPAF, 2006. p. 205-232.

RAPPAPORT, B. D.; MARTENS, D. C.; SIMPSON, T. W.; RENEAU, R. B. Prediction of available zinc in sewage sludge-amended soils J. Environ. Qual., 15:133-136, 1986.

REVOREDO, M. D.; MELO, W. J. de. Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo. Bragantia, 65:679-685, 2006.

RICHARDS, B. K.; PEVERLY, J. H.; STEENHUIS, T. S.; LIEBOWITZ, B. N. Effects of processing mode on trace elements in dewatered sludge products. J. Environ. Qual., 26: 782-788, 1997.

ROCHA, R. E. M. da; PIMENTEL, M. S.; ZAGO, V. C. P.; RUMJANEK, N. G.; DE-POLLI H. Avaliação de biossólido de águas servidas domiciliares como adubo em couve. Pesqui. Agropecu. Bras., 38:1435-1441, 2003.

RODRIGUES, P. N. F.; ROLIM, M. M.; BEZERRA NETO, E.; COSTA, R. N. T.; PEDROSA, E. M. R.; OLIVEIRA, V. S. Efeito do composto orgânico e compactação do solo no milho e nutrientes do solo. Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient., 15:788-793, 2011.



ROONEY, C. P.; ZHAO F. J.; McGRATH, S. P. Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environ. Pollut.*, 145:596–605, 2007.

SMITH, S. R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ. Int.*, 35:142–156, 2009.

SIMON, T.; EBERHARD, A.; ROHR, R. Effect of Ni and as on radish tuber cultivated on artificially polluted soils. *Eur. J. Soil. Biol.*, 36:73-80, 2000.

SINGH, B. R.; NARWAL, R. P. Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil: II. Metal extractability compared with plant metal uptake. *J. Environ. Qual.*, 13:344-349, 1984.

SPARKS, D. L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma*, 100:303-319, 2001.

STEVENSON, F. J. Organic matter-micronutrient reaction in soil. In: Mortvedt, J. J.; COX, F. R.; SHUMAM, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.) *Micronutrients in agriculture*. Madison: Soil Science Society of America. 1991, p. 145-186.

TAYLOR, R. W.; XIU, H.; MEHADI, A. A.; SHUFORD, J. W.; TADESSE, W. Fractionation of residual cadmium, copper, nickel, lead, and zinc in previously sludge-amended soil. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, 26:2193-2204, 1995.

U. S. EPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC, 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> Revision 1, Acesso em: 22 de Março de 2010.

UREN, N. C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. *Advances in Agronomy*, Ney York, v. 48, 1992. p. 141-203.

VALSECCHI, G.; GIGLIOTTI, C.; FARINI, A. Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. *Biol. Fert. Soils*, 20:253-259, 1995.

VIOLANTE, A.; COZZOLINO, V.; PERELOMOV, L., CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, 10:268 - 292 2010.

YAN, D. Y. S.; LO, I. M. C. Pyrophosphate coupling with chelant-enhanced soil flushing of field contaminated soils for heavy metal extraction. *J. Hazard. Mater.*, 200:51- 57, 2012.

WAGNER, G. J. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Adv. Agron.*, 51:173-212, 1993.

WANG, S. W.; LIN, H. S., Compost as a Soil Supplement Increases the Level of Antioxidant Compounds and Oxygen Radical Absorbance Capacity in Strawberries. *J. Agr. Food. Chem.*, 51:6844-6850, 2003.

WOOD, B. W.; REILLY, C. C.; NYCZEPIR, A. P. Field deficiency of nickel in trees: symptoms and causes. *Acta. Hortic.* 721:83-97, 2006

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O CO formado por biossólido mostrou grande potencial como condicionante de solo e para a cultura do morango;
- O morango se mostrou uma planta com alta sensibilidade a maiores concentrações de Ni em tecido foliar;
- A compostagem de biossólido com material orgânico mostrou grande capacidade de complexação do Ni;
- Existe possibilidade de utilização de materiais com concentrações de Ni acima dos valores máximos permitidos em resíduos, sem efeitos tóxicos para o morangueiro, porém para viabilizar a utilização destes na agricultura seria necessário desenvolver trabalhos a longo prazo para realmente evidenciar a não disponibilização do Ni às plantas.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOLI, C. V.; LARA, A. I.; FERNANDES, F. **Reciclagem de biossólidos: Transformando problemas em soluções**. 2.ed. Curitiba: SANEPAR, FINEP, 2001a.

ASSIS, M. de. Produção de matrizes e mudas de morangueiro no Brasil. 2004. In: SIMPÓSIO NACIONAL DO MORANGO, 2., ENCONTRO DE PEQUENAS FRUTAS E FRUTAS NATIVAS, 1. Pelotas. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2004. p.45-50. (Documentos, 124).

ALBREGTS, E. E.; HOWARD, C. M. Weed control in the strawberry nursery. **Florida State Horticultural Society**, v. 94, p.132-133. 1981.

ALEF, K.; NANNIPIERI, P. (Ed.). **Methods in applied soil microbiology and biochemistry**. London: Academic press, 1995. 576 p.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomica**, v.27, n. 4, p.729-737, 2005.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Londres, Blackie Academic, 1995. 368 p.

ANDREOLI, C. V. **Disposição final do lodo de esgoto da ETE-Belém**. Doc. mimeografiado SANEPAR, 1988.

ANJOS, A. R. M. dos.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em LATOSSOLOS repetidamente tratados com biossólido. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 4, p. 769-776, 2000.

ARANCON, N. Q.; EDWARDS, C. A.; BIERMAN, P. Influences of vermicomposts on field strawberries: Part 2. Effects on soil microbiological and chemical properties. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 6, p. 831-840, 2006.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Clorpirifos – Encarte técnico**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/es>>. Acesso em: 08 jan. 2009.

BABICH, H.; STOTZKY, G. Toxicity of nickel to microorganisms in soil: influence of some physicochemical characteristics, **Environmental Pollution**, v. 29, n. 4, p. 303-315, 1982.

BABICH, H.; STOTZKY, G. Influence of chemical speciation on the toxicity of heavy metals to the microbiota. In: NRIAGU, J. O. (Ed.) **Aquatic toxicology**. New York: Wiley & Sons, 1983. cap.1, p.1-46.

BARBARICK, K. A.; IPPOLITO, J. A.; WESTFALL, D. G. Biosolids effect on phosphorus, copper, zinc, nickel, and molybdenum concentrations in dryland wheat. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, n. 4, p. 608–611, 1995.

BARBER, S. A. **Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach**. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1995. 414p.

BASTA, N. T.; RYAN, J. A.; CHANEY, R. L. Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, n. 1, p. 49-63, 2005.

BERTI, W. R.; JACOBS, L. W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. **Journal Environmental Quality**, v. 25, n. 5, p.1025-1032, 1996.

BERTON, R. S.; PIRES, A. M. M.; ANDRADE, S. A. L. de; ABREU, C. A. de; AMBROSANO, E. J.; SILVEIRA, A. P. D. da. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. **Pesquisa agropecuária brasileira** v. 41, n. 8, p. 1305-1312, 2006.

BIBAK, A. Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, n. 10, p. 3229-3239, 1994.

BLACKWELL, K. J.; TOBIN, J. M. Cadmium accumulation and its effects on intracellular ion pools in a brewing strain of *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 23, n.3, p. 204-208, 1999.

BLAYLOCK, M. J.; SALT, D. E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O.; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y.; ENSLEY, B. D.; RASKIN, I. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil applied chelating agents. **Environmental Science Technology**, v. 31, n. 3, p. 860-865, 1997.

BROOKS, R. R.; REEVES, R. D.; BAKER, A. J. M.; RIZZO, J. A.; FERREIRA, H. D. The Brazilian serpentine plant expedition (BRASPEX), 1988. **National Geographic Research**, v. 6, n. 2, p. 205-219, 1990

BROWN, G. E. Jr.; PARKS, G. A. Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies and comments on sorption in the marine environment. **International Geology Review**, v. 43, n. 11, p. 963–1073, 2001.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B. **Reações da matéria orgânica**. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds). Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Gênese, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. p. 69-90. 1999.

CANZIANI, J. R. F.; OSAKI, M.; MASSARDO, M.; PEGORINI, E. S. Análise Econômica para a reciclagem agrícola do lodo de esgoto da ETE-Belém. **SANARE**, v. 11, p. 51-58, 1999.

CATALDO, D. A.; GARLAND, T. R.; WILDUNG, R. E. Nickel in Plants 1. Uptake Kinetics Using Intact Soybean Seedlings. **Plant physiology**, v. 62, n. 4, p. 563-565, 1978.

CEASA – **Centrais de abastecimento do Paraná SA**. 2011 10 de outubro. Informações sobre Produtos Hortigranjeiros. Disponível em <http://www.ceasa.pr.gov.br/>

CHAGAS, W. F. **Estudo de Patógenos e Metais em Lodo Digerido Bruto e Higienizado para fins Agrícolas, das Estações de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador e da Penha no Estado do Rio de Janeiro**. 2000, Dissertação (Mestrado). Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública.

COMISSÃO DE QUÍMICA FERTILIDADE DE SOLO-RS/SC. **Recomendações de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo 10º ed. Porto Alegre, 400 pg. 2004.

COSTA, A. C. M. ; ANJOS, M. J.; LOPES, R. T.; PÉREZ, C. A.; CASTRO, C. R. F. Multi-element analysis of sea water from Sepetiba Bay, Brazil, by total reflection x-ray fluorescence spectrometry using synchrotron radiation. **X-Ray Spectrometry, West Sussex**, v. 34, n. 3, p. 183-188, 2005.

COLLIER, I. L. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Efeito do composto de resíduo sólido urbano no teor de metais pesados em solo e goiabeira. **Bragantia**, v. 63, n. 3, p. 415-420, 2004.

CUNHA, R. C. A., CAMARGO, O. A., KINJO, T. Eluição de duas fontes de zinco aplicadas em horizontes superficiais de um Podzólico e de um latossolo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 20, n. 2, p. 371-378, 1996.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Gestão de resíduos e produtos perigosos – uso - Resolução CONAMA nº 375 de 2006 (<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506>) acessado 10/05/2009.

EGREJA FILHO, F. B. **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: Utilização de componentes-modelos e planejamento com misturas ternárias na otimização do método.** 2000. 287 p. Tese (Doutorado na área de concentração em Solos) – UFV, Viçosa, 2000.

EMBRAPA. **Sistema de produção do Morango-Nutrição, calagem e adubação.** 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Morango/SistemaProducaoMorango/index.htm>> Acessado em 10/05/2009.

ENCKE, O.; DRESDEN-PILLNITZ, Effect of different manures and crop rotations on yield in strawberry variety Red Gauntlet. **Archiv fuer Gartenbau**, v. 36, n. 7, p. 423-431, 1988.

ESKEW, D. L.; WELCH, R. M.; CARY, E. E. Nickel: an essential micronutrient for legumes and possibly all higher-plants. **Science**, v. 222, n. 4624, p. 621-623, 1983.

ESKEW, D. L.; WELCH, R. M.; NORVELL, W. A. Nickel in higher plants: further evidence for an essential role. **Plant Physiology**, v. 76, n. 3, p. 691-693, 1984.

FAOSTAT - **Food and agriculture organization of the United Nations.** 2011, 20 de outubro. Word production strawberries. Disponível em <http://faostat.fao.org/>

FIA, R.; MATOS, A. de M.; AGUIRRE, C. I. Características químicas de solo adubado com doses crescentes de lodo de esgoto caçado. **Engenharia na Agricultura**, v. 13, n. 4, p. 287-299, 2005.

FERNANDES, M. S. **Nutrição Mineral de Plantas.** (1º Ed.) Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2006. 432 pg.



FUENTES, A.; LLORENS, M.; SAEZ, J.; AGUILAR, M. I.; ORTUNO, J. F.; MESSEGUER, V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 108, n. 3, p. 161-169, 2004.

GALDOS, M. V.; DE MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um latossolo vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 3, p. 569-577, 2004.

GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.; COSTA, F. The Influence of Composting and Maturation Processes on the Heavy- Metal Extractability from Some Organic Wastes. **Biological Wastes**, 31, n. 4, 291-301, 1990.

GERBER, J. M.; SWIADER, J. M.; PECK, T. R. Sewage sludge on vegetables - A mixed Blessing. **Illinois Research**, v. 23, n. 2, p. 12-13, 1981.

GODOI, R. dos S.; ANDRIOLO, J. L.; FRANQUÉZ, G. G.; JÄNISCH, D. I.; CARDOSO, F. L.; VAZ, M. A. B. Produção e qualidade do morangueiro em sistemas fechados de cultivo sem solo com emprego de substratos. **Ciência Rural**, v. 39, n. 4, p. 1039-1044, 2009.

GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C. T. Mechanisms of arsenic adsorption an amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy and surface complexation modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 234, n. 1, p. 204-216, 2001.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, R. A. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p.1115-1121, 2001.

GRANATO, C. T.; PIETZ, R. I.; KNAFL, G. J.; CARLSON, C. R.; TATA, P.; LUE-HING, C. Trace Element Concentrations in Soil, Corn Leaves, and Grain after Cessation of Biosolids Applications. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 6, p. 2078-2089, 2004.

IAPAR. **Cartas Climáticas Do Estado Do Paraná**. Ed. 2000. Disponível em: [http://iapar.br/Sma/Cartas\\_Climaticas /Cartas\\_Climaticas.htm](http://iapar.br/Sma/Cartas_Climaticas /Cartas_Climaticas.htm) Acessado em 23/04/2007.

IBGE - **Instituto brasileiro de geografia e estatística**. 2011, 10 de agosto. Censo Agropecuário 2006. Disponível em <http://www.sidra.ibge.gov.br/>

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and plant**. 3 ed. Florida: CRC Press, 2000, 331 p.

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ V.; V. H.; FONTES, L. E.; FONTES, M. P. F. (Ed). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS, 1996. p. 823-836.

KINNIBURGH, D. G.; JACKSON, M. L.; SYERS, J. K. Adsorption of alkaline earth transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. **Soil Science Society of America Journal** , v. 40, n. 5, p. 796-799, 1976.

KLUCAS, R. V. et al. Nickel, a micronutrient for hydrogen dependent growth of *Rhizobium japonicum* and for expression of urease activity in soybean leaves. **Proceedings of the National Academy of Sciences of USA**, v. 80, p. 2253-2257, 1983.

KOCHIAN, L. V. **Zinc absorption from hydroponic solutions by plant roots**. In ROBSON, A. D. (Ed.). Zinc in soils and plant. Dordrecht: Kluwer, 1994. 224p.

LAKE, D. L. Sludge disposal to land. In: LESTER, J. N. **Heavy metals in wastewater and sludge treatment process**. Boca Raton: CRC Press, 1987. v. 2, pg. 91-130.

LEHMAN, D. S. Some Principles of Chelation Chemistry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 27, n. 2, p. 167-170, 1963.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. The Blackburn Press, Caldwell, NJ. 2001, 449 p.

LOGAN, T. J.; LINDSAY, B. J.; GOINS, L. E.; RYAN J. A. Field assessment of sludge metals bioavailability to crops: Sludge rate response. **Journal Environment Quality**, v. 26, n. 2, p. 534–550. 1997.

LOPEZ, A.; LAZARO, N.; PRIEGO, J. M.; MARQUES, A. M. Effect of pH on the adsorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas fluorescens* 4F39. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 24, n. 2, p. 146-151, 2000.

LOPES, J. C.; RIBEIRO, L. G.; ARAÚJO, M. G.; BERALDO, M. R. B. S. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. **Horticultura Brasileira**, v. 23, n. 1, p. 143-147, 2005.

LOURENÇO, R. S.; ANJOS, A. R. M.; MEDRADO, M. J. S. Efeito do lodo de esgoto na produtividade de milho e feijão no sistema de produção de bracinga. **Sanare**, v. 5, n. 5, p. 90-92, 1996.

MARQUES, M. O.; MELO, W. J.; MARQUES, T. A. Metais pesados e o uso de biossólido na agricultura. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALÉM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. 2.ed. São Paulo: ABES/SP, 2002. p. 365-403.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London, Academic Press, 1995, 889 p.

MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. Disponibilidade avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M. E. (Ed.). **Micronutrientes elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599 p.

MATTIGOD, S. V.; GIBALDIA, S.; PAGE, A. L. Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel on kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 27, n. 1, p. 411-416, 1979.

McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sewage sludge: Are USEPA regulations protective? **Journal Environmental Quality**, v. 24, n. 1, p. 5-18, 1995.

McDOWELL, L. R.; CONRAD, HEMBRY, F. G. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions**. 2.ed. Gainesville: University of Florida, 1993. 77p.

McKENZIE, R. M. The adsorption of lead and others heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of soil Research**, v. 18, n. 1, p. 61-73, 1980.

McLAUGHLIN, M. J., SMOLDERS, E., MERCKX, R. Soil-root interface: Physicochemical process. In: HUANG, P. M. (Ed.). **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998, 386 p.

MELLO, S. C.; VITTI, G. C. Influência de materiais orgânicos no desenvolvimento do tomateiro e nas características químicas do solo em ambiente protegido. **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 3, p. 452-458, 2002.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4. ed. Switzerland: International Potash Institute, 1987. 687 p.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 109-141.

MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P. da.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agrícola**, v. 61, n. 2, p. 190-195, 2004.

MELLIS, E. V. **Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto**. 2006. 173 p. Tese (Doutorado na área de solos e nutrição mineral de plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” USP, Piracicaba, 2005.

MEURER, E. J.; **Fundamentos de química do solo**. 3ª Edição Editor Evangraf. Porto Alegre 2006. 285 pg.

MIKICIUK, G., MIKICIUK, M. Effect of polymer supersorbent added to medium on the content of mineral elements in strawberry leaves and fruit. **Journal of Elementology**, v. 15, n. 2, p. 313-319, 2010.

MISHRA, D.; KAR, M. Interaction of benzimidazole and nickel in delaying senescence of detached rice leaves. **Phytochemistry**, v. 12, p. 1521-1522, 1973.

NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C.; OLIVEIRA, A. B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2004.

OLIVEIRA, J. J.; CHAVES, L. H. G.; QUEIROZ, J. E.; LUNA, J. G. de. Variabilidade espacial de propriedades químicas em um solo salino-sódico. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.23, n. 4, p. 783-789, 1999.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.

OLIVEIRA, R. C.; CAMPOS, M. L.; SILVEIRA, M. L. A.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N. **Arsênio em solos do cerrado**. In: FERTBIO 2002. Rio de Janeiro, UFRRJ, SBCS, SBM, 2002. CD Rom.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MARQUES, V. S.; MAZUR, N. Efeitos da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciencias do Solo**, v. 29, n.1, p. 109-116, 2005.

PAGE, A. L.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. **Land application of sludge – food chain implication**, Chelsea: Lewis Publishers, 1987. 168 p.

PAIVA, H. N. **Toxidez de Cd, Ni, Pb e Zn em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e ipê roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standl.)**. 2000. 283 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

PAIVA, H. N. de.; CARVALHO, R.; SILVA, F. P. DA.; CARVALHO, J. G DE.; MELLONI, R. Influência de doses de níquel sobre o crescimento de mudas de aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.) em solução nutritiva. **Cerne**, v. 7, n. 1, p. 114-121, 2001.

PAIVA, H. N.; CARVALHO, J. G de.; SIQUEIRA, J. O.; FERNANDES, A. R.; MIRANDA, J. R. P DE. Efeito da aplicação de doses crescentes de níquel sobre o teor e o conteúdo de nutrientes em mudas de ipê-roxo [*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standley]. **Scientia Forestalis**, v. 63, n. 1, p. 158-166, 2003.

PEREZ-MURCIA, M. D.; MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PEREZ-ESPINOSA, A.; PAREDES, C. Use of composted sewage sludge in growth media for broccoli. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 1, p. 123-130, 2006.

POULIK, Z. The danger of accumulation of nickel in cereals on contaminated soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 63, n. 1, p. 25-29, 1997.

PRASAD, M. N. V. Nickelophilous plants and their significance in phytotechnologies. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p.113-128, 2005.

PREVEDELLO, B. M. S.; LIMA, M.; OLIVEIRA, A. C.; TONUS, F. A.; COSTA, M. A. D. **Amostragem do solo para análise química e física (culturas temporárias)**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Projeto Solo Planta, 2002. (Folder).

PROCTOR, J., JOHNSTON, W. R., COTTAM, D. A., WILSON, A. B. Field capacity water extracts from serpentine soil. In: ROSS, S. M. (Ed). **Toxic Metals in Soil-Plant Systems**. Chichester: Jhon & Sons, 1994, 469 p.

PIRES, A. M. M.; ANDRADE, C. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPOSITO, C.; RIBEIRO, W. (Ed.). **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006. p. 205-232.

RADMANN, E. B.; BIANCHI, V. J.; OLIVEIRA, R. P.; FACHINELLO, J. C. Caracterização e diversidade genética de cultivares de morangueiro. **Horticultura Brasileira**, v. 24, n. 1, p. 84-87, 2006.

RAIJ, B. VAN. Uso agrícola de biossólidos. **In: Seminário sobre gerenciamento de Biossólidos no Mercosul**, Curitiba: Sanepar; ABES, 1998. p.147-151.

REID, R.; BROOKES, J. D.; TESTER, M. A.; SMITH, F. A. **The mechanism of zinc uptake in plant**. **Plant**, Berlin, v. 198, n. 1, p. 39-45, 1996.

REVOREDO, M. D.; MELO, W. J. de. Disponibilidade de níquel em solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com sorgo. **Bragantia**, v. 65, n. 4, p. 679-685, 2006.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 495-507, 2001.

RICHARDS, B. K.; PEVERLY, J. H.; STEENHUIS, T. S.; LIEBOWITZ, B. N. Effects of processing mode on trace elements in dewatered sludge products. **Journal of Environmental Quality**, v. 26, n. 3, p. 782-788, 1997.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. VAN; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 555-576.

ROSS, S. M. (Ed). **Toxic Metals in Soil-Plant Systems**. Chichester: Jhon & Sons, 1994, 469 p.

SANTOS, A. M. Melhoramento genético do morangueiro. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.20, n.198, p.24-29, 1999.

SEAB - Secretaria de estado de agricultura e do abastecimento – 2011, 20 de outubro. *Área e produção de morango no estado do Paraná*. Disponível em <http://www.agricultura.pr.gov.br/>  
SAUERBECK, D. R.; HEIN, A. The nickel uptake from different soil and prediction by chemical extractions. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 57/58, n. 1, p. 861-871, 1991.

SCHALSCHA, E. B.; MORALES, M.; AHUMADA, T.; SCHIRADO, T.; PRATT, P. F. Fractionation of Zn, Cu, Cr and Ni in waste-water solids and in soil. **Agrochimica**, 24:361-368, 1980.

SCHEIDEGGER, A. M.; FENDORF, M.; SPARKS, D. L. Mechanism of nickel sorption on pyrophyllite: macroscopic and microscopic approaches. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, n. 6, p.1763-1772, 1996.



SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; SHARMA, R. D. Alternativa agronômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, v. 26, n. 2, p. 487-495, 2002.

SIMON, T.; EBERHARD, A.; ROHR, R. Effect of Ni and As on radish tuber cultivated on artificially polluted soils. **European Journal of Soil Biology**, v. 36, n. 3, p. 73-80, 2000.

SMITH, N. G.; WOODBURN, J. Nickel and ethylene involvement in the senescence of leaves and flowers. **Natur wissenschaften**, v. 71, n. 4, p. 210-211, 1984.

SPARKS, D. L. Sorption phenomena on soils. In: SPARKS, D. L. (Ed.) **Environmental soil chemistry**. San Diego, 1995. p. 99-139.

SPARKS, D. L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers. **Geoderma**, v. 100, n. 3-4, p. 303-319, 2001.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A. C. Trace-metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage-sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid-phases. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, n. 2, p. 260-264, 1982.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.

STAUDT, G. Taxonomic studies in the genus *Fragaria*; typification of the *Fragaria* species known at the time of Linnaeus. **Canadian Journal of Botany**, Ottawa, v.40, p.869-886, 1962.

STEVENSON, F. J. Organic matter-micronutrient reaction in soil. In: Mortvedt, J. J.; COX, F. R.; SHUMAM, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.) **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America. 1991, p. 145-186.

SWAINE, D. J. The trace-Elements Content of soil. In: ROSS, S. M. (Ed). **Toxic Metals in Soil-Plant Systems**. Chichester: Jhon & Sons, 1994, 469 p.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Ambiente: exemplo do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-153, 1992.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant physiology**. 3.ed. Sunderland: Sinauer Associates, 2004. 792p.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BHNEN, H. & VOLKWEISS, S. **Análise de solo, planta e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: UFRGS/Departamento de solos, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytica Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-850. 1979.

TRANNIN, I. C. B.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Avaliação agronômica de um biossólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 3, p. 261-269, 2005.

UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. **Advances in Agronomy**, Ney York, v. 48, p. 141-203, 1992.

VALSECCHI, G.; GIGLIOTTI, C.; FARINI, A. Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**, v. 20, n. 4, p. 253-259, 1995.

WALKER, C. D.; GRAHAM., R. D.; MADISON, J. T.; CARY, E. E.; WELCH, R. M. Effects of nickel deficiency on some nitrogen metabolites in cowpeas (*Vigna unguiculata* L. Walp.). **Plant Physiology**, v. 79, n. 2, p. 474-479, 1985.

WANG, S. W.; LIN, H. S. Compost as a Soil Supplement Increases the Level of Antioxidant Compounds and Oxygen Radical Absorbance Capacity in Strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 21, p. 6844-6850, 2003.

WANG, P.; QU, E.; LI, Z.; SHUMAN, L. M. Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, v.26, n. 3, p.795-801, 1997.

WELCH, R. M.; NORVELL, W. A. Mechanisms of cadmium uptake, translocation and deposition in plant. In McLAUGHLIN, M. J.; SINGH, B. R. (Ed.). **Cadmium in soils and plant**. Dordrecht: Kluwer, P. 221-253. 1999.

WOOD, B. W.; REILLY, C. C.; NYCZEPIR, A. P. Field deficiency of nickel in trees: symptoms and causes. **Acta Horticulturae**, v. 721, n. 1, p. 83-97, 2006.

WU, L.; MA, L. Q.; MARTINEZ, G. A. Comparison of methods for evaluating stability and maturity of biosolids compost. **Journal of Environmental Quality**, v. 29, n. 2, p. 424-429, 2000.

ZACHARA, J. M.; SMITH, S. C.; MACAKNLEY, J. P.; RESCH, C. T. Cadmium sorption on specimen and soil smectites in sodium and calcium electrolytes. **Soil Science America Journal**, v. 57, n. 6, p. 1491-1501, 1993.